CHEMICAL LIBRARY

Erschienen am 12. März 1918.

1917. No. 21—24.

GENERAL LIBRARY
NOV 29 1919
UNIV. OF MICH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG

VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 96.

NEUNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 18.

[illegible]

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus den chemischen Instituten der Universität Heidelberg und der städtischen Handels-Hochschule Cöln.

August Darapsky: Über Hydrazinosäuren. Erste Abhandlung . 251

I. Reduktion des Hydrazons der Brenztraubensäure sowie des Hydrazons und Azins der Phenylglyoxylsäure. Bearbeitet von Moreshwar Prabhakar . 273

II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Bromisovaleriansäure, Bromsuccinsäure und Phenylbromessigsäure. Bearbeitet von Moreshwar-Prabhakar 280

III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α- und β-Brom-β-Phenylpropionsäure. Bearbeitet von Herbert Berger . 301

W. Ostwald: Atomgewichte für 1918 . 328

Autorenregister . 329

Sachregister . 331

Formelregister . 336

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf:

Martin Freund und Elisabeth Kassler: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Chinolinjodomethylat, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen. (Eingegangen 6. März 1918.)

Gustav Kassner: Bestimmung von Stickstoff in stickstoffarmen Flüssigkeiten nach Kjeldahl-Dennstedt. (Eingegangen 6. März 1918.)

Paul Jannasch und Henry E. Harwood: Über die quantitative Analyse von Vanadinverbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoff. (Eingegangen 25. März 1918.)

Paul Jannasch und Robert Leister: Zur quantitativen Analyse der Wolframverbindungen im Tetrachlorkohlenstoffverfahren. (Eingegangen 25. März 1918.)

Paul Jannasch und Otto Lamble: Über die quantitative Analyse von Molybdänverbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff. (Eingegangen 25. März 1918.)

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universität Heidelberg und der städtischen Handels-Hochschule Cöln.

Über Hydrazinosäuren;

von

August Darapsky.

Erste Abhandlung.

Phenylderivate von Hydrazinosäuren sind schon sehr lange bekannt. So haben Emil Fischer und Jourdan[1]) bereits 1883 durch Reduktion von Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit Natriumamalgam Phenylhydrazinpropionsäure dargestellt:

$$C_6H_5.NH.N{:}C\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix} \xrightarrow{+H_2} C_6H_5.NH.NH.CH\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}.$$

Von Hydrazinosäuren selbst wurde zuerst α-Hydrazinoisobuttersäure 1894 von Thiele und Stange[2]) erhalten und später von Thiele und Heuser[3]) näher untersucht; sie gingen dabei von dem Semicarbazon des Acetons aus, dieses gab durch Anlagerung von Blausäure zunächst Carbonamidhydrazoisobutyronitril, das durch Verseifung und Abspaltung des Harnstoffrestes schließlich Hydrazinoisobuttersäure lieferte:

$$\underset{\text{Semicarbazon}}{NH_2.CO.NH.N{:}C(CH_3)_2} \xrightarrow{+HCN} \underset{\text{Carbonamidhydrazonitril}}{NH_2.CO.NH.NH.\overset{CN}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2}$$

$$\xrightarrow{+3H_2O} 2NH_3 + CO_2 + \underset{\text{Hydrazinosäure}}{NH_2.NH.\overset{CO_2H}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2}.$$

In analoger Weise haben dann Thiele und Bailey[4]) das Semicarbazon des Acetaldehyds in α-Hydrazinopropionsäure übergeführt.

---

[1]) Ber. 16, 2244 (1883).
[2]) Ann. Chem. 283, 37 (1894).
[3]) Ann. Chem. 290, 1 (1896).
[4]) Ann. Chem. 303, 75 (1898).

Gleichzeitig mit Thiele, aber auf ganz anderem Wege war auch Wilhelm Traube zu Hydrazinosäuren gelangt. Wie dieser Forscher[1]) in einer Reihe interessanter Arbeiten gezeigt hat, tritt Stickoxyd mit Acetessigester und dessen Monoalkylderivaten bei Gegenwart von Natriumäthylat leicht zu Verbindungen zusammen, die sich mit Alkalien zu den stickstoffhaltigen Isonitraminsäuren verseifen lassen, z. B.:

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5} \xrightarrow{+2NO} \underset{\text{Stickoxydnatriumverbindung}}{CH_3.CO.C(N_2O_2Na_2).CO_2C_2H_5}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + \underset{\text{Isonitraminessigsäure}}{HO_2N_2.CH_2.CO_2H}.$$

Die Isonitraminsäuren sind als N-Nitrosoderivate von Hydroxylaminosäuren zu betrachten und liefern bei der Reduktion in saurer Lösung Aminosäuren, bei alkalischer Reduktion dagegen mit Natriumamalgam neben Diazosäuren, welche das Hauptprodukt der Reaktion bilden, in untergeordneter Menge Hydrazinosäuren, z. B.:

$$\underset{\text{Isonitraminessigsäure}}{HO.N(NO).CH_2.CO_2H}$$

$$\underset{\text{Diazoessigsäure}}{\begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H} \xleftarrow{+H_2} \qquad \xrightarrow{+3H_2} \underset{\text{Hydrazinoessigsäure}}{NH_2.NH.CH_2.CO_2H}.$$

Auf diesem Wege haben Traube und Hoffa[2]) das Anfangsglied in der Reihe der Hydrazinofettsäuren, die Hydrazinoessigsäure, zuerst dargestellt und Traube und Longinescu[3]) in analoger Weise α-Hydrazino-propionsäure, -buttersäure, -valeriansäure und -benzylessigsäure gewonnen.

Die Hydrazinosäuren sind in Wasser löslich mit schwach saurer Reaktion, in Alkohol und Äther fast unlöslich. Mit Säuren bilden sie gut krystallisierende Salze, mit Basen scheinen solche nur in wäßriger Lösung bestehen zu können. Als primäre Derivate des Hydrazins besitzen sie kräftiges Reduktionsvermögen. Zur Isolierung kann man sie in schwach saurer Lösung mit Benzaldehyd (oder Salicylaldehyd) zu Aldehydderivaten kondensieren, die sich dann beim Erwärmen mit

---

[1]) Ber. 27, 1507 (1894); 28, 1785, 2297 (1895).
[2]) Ber. 29, 2729 (1896). [3]) Ebenda, S. 670.

verdünnten Mineralsäuren — zum Teil schon beim Behandeln mit heißem Wasser — wieder rückwärts spalten lassen, z. B.:

$$\underset{\text{Salicylaldehyd}}{HO.C_6H_4.CHO} + \underset{\text{Hydrazinoessigsäure}}{NH_2.NH.CH_2.CO_2H}$$

$$\xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{o-Oxybenzalhydrazinoessigsäure}}{HO.C_6H_4.CH{:}N.NH.CH_2.CO_2H}.$$

$$\xleftarrow{+H_2O}$$

Mit alkoholischer Salzsäure liefern die Hydrazinosäuren krystallinische Esterchlorhydrate, z. B. salzsauren Hydrazinoessigsäureäthylester,

$$HCl, NH_2.NH.CH_2.CO_2C_2H_5.$$

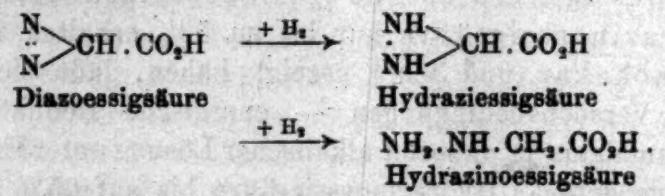
Nach Traube[1]) entstehen bei der Reduktion der Isonitraminessigsäure über 50% Diazoessigsäure, während an Hydrazinoessigsäure nur bis zu 5% erhalten werden.[2]) Wie Prabhakar und ich[3]) gezeigt haben, läßt sich unter anderen Versuchsbedingungen — energische Reduktion mit Natriumamalgam in dauernd alkalischer Lösung unter Erwärmen — die Ausbeute an Hydrazinoessigsäure bis auf 65% steigern. Man mußte danach die Diazoessigsäure als Zwischenprodukt bei der Reduktion betrachten. In der Tat gelang es uns[4]), auch fertigen Diazoessigester in alkalischer Lösung mittels Natriumamalgam in einer Ausbeute von über 90% — weniger gut auch mit Zinkstaub und Natronlauge — zu Hydrazinoessigsäure zu reduzieren. Zur Isolierung fanden wir dabei, wie auch in anderen Fällen, den so leicht entstehenden, in kaltem Alkohol schwer löslichen salzsauren Äthylester besonders geeignet.

Über das Verhalten des Diazoessigesters gegen reduzierende Mittel lagen bereits verschiedene, ältere Beobachtungen von Curtius[5]), sowie von Curtius und Jay[6]) vor. Bei energischer Reduktion in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig liefert Diazoessigester Ammoniak und Aminoessigsäure,

$$\underset{\text{Diazoessigsäure}}{N_2{:}CH.CO_2H} \xrightarrow{+3H_2} NH_3 + \underset{\text{Aminoessigsäure}}{NH_2.CH_2.CO_2H},$$

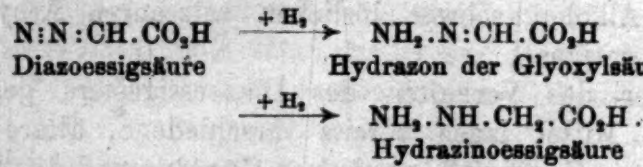
[1]) Ber. 29, 669 (1896).
[2]) Traube u. Longinescu, Ber. 29, 672 (1896).
[3]) Ber. 45, 2617 (1912). [4]) Ebenda, S. 1654.
[5]) Ber. 17, 956 (1884); dies. Journ. [2] 38, 440 (1888); 39, 128 (1889).
[6]) Dies. Journ. [2] 39, 31 (1889); Ber. 27, 775 (1894).

bei gelinder Einwirkung aber entstehen Hydrazinverbindungen, welche mit Säuren leicht Hydrazinsalz abspalten; auf diesem Wege wurde von Curtius[1]) zuerst Hydrazinbichlorhydrat erhalten. Eine wesentlich bessere Ausbeute an Hydrazin ergab die Reduktion in verdünnter, alkalischer Lösung mittels Zinkstaub, Aluminiumfeile oder am besten mit Eisenvitriol; dabei bildet sich zunächst die nur in Form ihrer Salze beständige Hydraziessigsäure, welche mit Säuren schon in der Kälte in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt. Jay und Curtius[2]) wiesen aber auch bereits auf die hierbei weiter mögliche Entstehung der damals noch unbekannten Hydrazinoessigsäure hin:



Diazoessigsäure — Hydraziessigsäure — Hydrazinoessigsäure

Zur Erklärung dieser so überaus glatt verlaufenden Reduktion der Diazoessigsäure zu Hydrazinoessigsäure erscheint die für fette Diazoverbindungen von Angeli[3]) und Thiele[4]) vorgeschlagene offene Diazoniumformel besonders geeignet: Die Hydraziessigsäure wäre danach als normales Hydrazon der Glyoxylsäure zu betrachten, das bei weiterer Reduktion in das zugehörige Hydrazin übergeht:



Diazoessigsäure — Hydrazon der Glyoxylsäure — Hydrazinoessigsäure

Aber auch nach der alten Curtiusschen Ringformel, die zufolge neuerer Untersuchungen von Hantzsch[5]) und Staudinger[6]) den Vorzug verdient, ist diese Bildung der Hydrazinoessigsäure unschwer verständlich. Die danach bei der Reduktion

---

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 32 (1889).
[2]) Ber. 27, 777 (1894).
[3]) Rend. Acad. Linc. 16, II, 790 (1907); 20, I, 626 (1911).
[4]) Ber. 44, 2522, 3336 (1911).
[5]) Hantzsch u. Lifschitz, Ber. 45, 3011 (1912).
[6]) Ber. 49, 1891 (1916).

der Diazoessigsäure wohl zunächst entstehende echte Hydraziessigsäure dürfte sich nämlich sofort in das Hydrazon der Glyoxylsäure umlagern, da nach den Beobachtungen von Staudinger und Gaule[1]) unsubstituierte Hydrazikörper, $R_2C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$, wahrscheinlich keinen Bestand haben:

$$\begin{matrix}N\\\vdots\\N\end{matrix}>CH.CO_2H \xrightarrow{+H_2} \begin{matrix}NH\\\vdots\\NH\end{matrix}>CH.CO_2H \longrightarrow NH_2.N{:}CH.CO_2H.$$

Wir haben weiter auch aus dem von v. Pechmann[2]) beschriebenen Anlagerungsprodukt von Kaliumsulfit an Diazoessigester, dem Kaliumsalz eines am Stickstoff sulfonierten Hydrazimethylencarbonesters, durch Reduktion mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe Hydrazinoessigsäure erhalten. Die Hydraziverbindung dürfte sich dabei, wie oben, zunächst in das isomere Hydrazon umlagern; vielleicht tritt aber auch schon bei der Bildung des Kaliumsalzes aus Diazoessigester und Sulfit Umlagerung zu einem am Stickstoff sulfonierten Hydrazon des Glyoxylsäureesters ein:

$$\begin{matrix}KO_3S.N\\\vdots\\HN\end{matrix}>CH.CO_2R \longrightarrow KO_3S.NH.N{:}CH.CO_2R$$

$$\xrightarrow{+H_2} KO_3S.NH.NH.CH_2.CO_2R$$

$$\xrightarrow{+2H_2O} KHSO_4 + NH_2.NH.CH_2.CO_2H + ROH.$$

Die Reaktion bildet eine interessante Parallele zu der bekannten Darstellung des Phenylhydrazins aus benzoldiazosulfonsaurem Kalium nach dem Vorgang von Emil Fischer.[3])

Besonders bemerkenswert verläuft die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazinoessigester. Traube und Hoffa[4]) haben bereits diese Reaktion untersucht, in der Erwartung zu einem Derivate des Stickstoffwasserstoffs zu gelangen, erhielten aber statt dessen beim Behandeln des salzsauren Esters mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung und Ansäuern mit Mineralsäuren Diazoessigester. Nach unseren Beobachtungen entsteht beim Zusammenbringen von salzsaurem

[1]) Ber. 49, 1964 (1916); vgl. auch Ernst Müller, Ber. 47, 3001 (1914).
[2]) Ber. 28, 1848 (1895).
[3]) Ann. Chem. 190, 71 (1877). [4]) Ber. 31, 164 (1898).

Hydrazinoessigester und Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zunächst der in Wasser leicht lösliche Nitrosohydrazinoessigester,

$$NH_2.N(NO).CH_2.CO_2R,$$

der der wäßrigen Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen werden kann. Die Mischung enthält aber auch noch unverändertes Nitrit; dieses gibt beim Ansäuern salpetrige Säure, die mit dem Nitrosoester vielleicht zunächst eine unbeständige Dinitrosoverbindung liefert, welch letztere dann sofort in Stickoxydul, Wasser und Diazoessigester zerfällt:[1])

$$\underset{\text{Nitrosoester}}{NH_2.N(NO).CH_2.CO_2R} \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_2} \underset{\text{Dinitrosoester}}{NO.NH.N(NO).CH_2.CO_2R}$$

$$\longrightarrow N_2O + H_2O + \underset{\text{Diazoester}}{N_2{:}CH.CO_2R}.$$

Eine ganz analoge Entstehung von Diazoverbindungen aus Hydrazinen hat in der aromatischen Reihe schon vor längerer Zeit Altschul[2]) beobachtet: So liefert Phenylhydrazin mit Natriumnitrit in saurer Lösung neben Nitrosophenylhydrazin bzw. Diazobenzolimid stets auch geringe Mengen Phenyldiazoniumsalz, bei genügendem Überschuß an salpetriger Säure kann letztere Reaktion sogar zur Hauptreaktion werden; daß daneben auch Stickoxydul gebildet wird, hat Thiele[3]) vor einigen Jahren gezeigt.

Analog Nitrosophenylhydrazin[4]) zerfällt Nitrosohydrazinoessigester beim Erhitzen für sich in Stickoxydul und Aminoessigester, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure dagegen in Wasser und Azidoessigester.

Durch die Reduktion des Diazoessigesters zu Hydrazinoessigester und die Umwandlungen dieses in Nitrosohydrazino-, Azido- und Aminoessigester wird das so vielgestaltige Bild, das der Diazoessigester in seinen Reaktionen darbietet[5]), um einige weitere Züge bereichert. So erhält man z. B. nach

---

[1]) Vgl. dazu Thiele, Ber. 41, 2806 (1908).

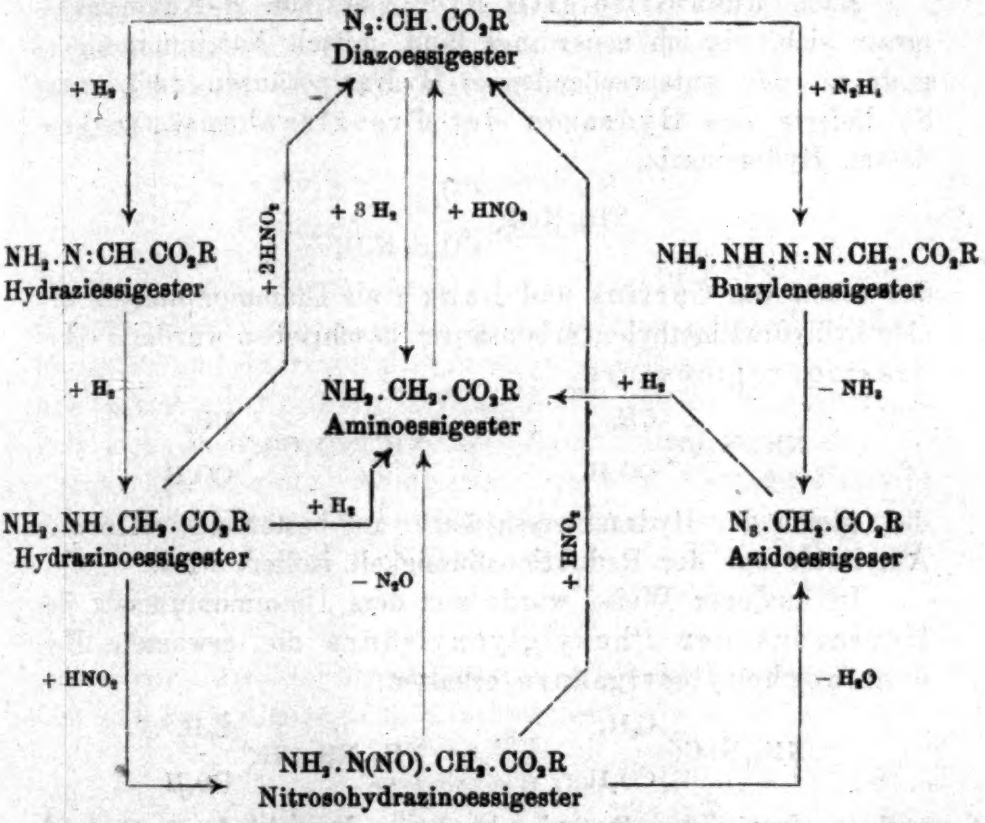
[2]) Dies. Journ. [2] 54, 496 (1896).

[3]) Ber. 41, 2807 (1908).

[4]) Thiele, Ber. 41, 2809 (1908); E. Fischer, Ann. Chem. 190, 92 (1877).

[5]) Vgl. dazu Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 41, 3170 bis 3171 (1908).

früheren Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Bockmühl[1]) Azidoessigsäure — in Form ihres Hydrazids — auch durch Behandlung von Diazoessigester mit Hydrazin. Zur Erläuterung dieser mannigfachen Beziehungen diene nachstehende Tabelle:



Wie S. 254 gezeigt, verläuft die Reduktion der Diazoessigsäure zu Hydrazinoessigsäure unter Zwischenbildung der sogenannten Hydraziessigsäure oder des Hydrazons der Glyoxylsäure. Versuche, dieses Hydrazon aus Hydrazinhydrat und Glyoxylsäure darzustellen und in alkalischer Lösung zu Hydrazinoessigsäure zu reduzieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen konnten Prabhakar und ich[2]) die Carbonamidverbindung des Glyoxylsäurehydrazons, das Glyoxylsäuresemicarbazon, so leicht in Hydrazinoessigsäure überzuführen; als Zwischenprodukt entsteht die später von

[1]) Ber. 41, 344 (1908). [2]) Ber. 45, 2620 (1912).

Bailey und Read[1]) dabei auch als solche isolierte Semicarbazinoessigsäure:

$$NH_2.CO.NH.N{:}CH.CO_2H \xrightarrow{+H_2} NH_2.CO.NH.NH.CH_2.CO_2H$$
$$\xrightarrow{+H_2O} NH_3 + CO_2 + NH_2.NH.CH_2.CO_2H.$$

Auch unsubstituierte Hydrazone von α-Ketonsäuren lassen sich, wie ich neuerdings fand, mittels Natriumamalgam glatt zu den entsprechenden α-Hydrazinosäuren reduzieren. So lieferte das Hydrazon der Brenztraubensäure bzw. dessen Hydrazinsalz,

$$NH_2.N{:}C\begin{matrix}CH_3\\CO_2H, N_2H_4\end{matrix},$$

das schon von Curtius und Lang[2]) als Diammoniumsalz der „Methylhydrazimethylencarbonsäure" beschrieben wurde, α-Hydrazinopropionsäure,

$$NH_2.N{:}C\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix} \xrightarrow{+H_2} NH_2.NH.CH\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix},$$

die, gleich der Hydrazinoessigsäure, am besten als salzsaurer Äthylester aus der Reduktionsflüssigkeit isoliert wird.

In analoger Weise wurde aus dem Diammoniumsalz des Hydrazons der Phenylglyoxylsäure die erwartete Hydrazinophenylessigsäure erhalten,

$$NH_2.N{:}C\begin{matrix}C_6H_5\\CO_2H\end{matrix} \xrightarrow{+H_2} NH_2.NH.CH\begin{matrix}C_6H_5\\CO_2H\end{matrix},$$

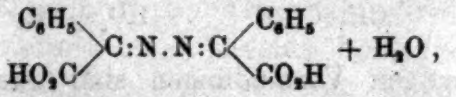
und in Form ihrer Benzalverbindung abgeschieden. Das Diammoniumsalz des Phenylglyoxylsäurehydrazons,

$$NH_2.N{:}C\begin{matrix}C_6H_5\\CO_2H, N_2H_4\end{matrix},$$

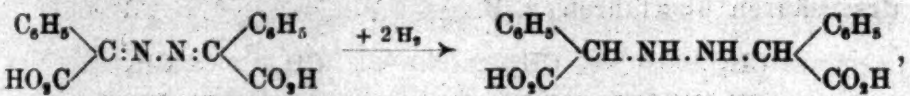
entsteht leicht als weißer, krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 160—161° aus Phenylglyoxylsäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung beim Stehen in der Kälte. Ein gleich zusammengesetztes Salz, aber von niedrigerem Schmp. 118 bis 120° haben Curtius und Lang[3]) aus dem Ester und Hydrazin-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1751 (1914).
[2]) Dies. Journ. [2] **44**, 555 (1891).
[3]) Ebenda, S. 567.

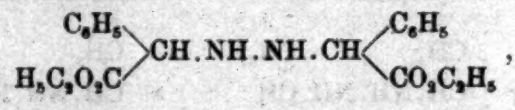
hydrat unter gleichzeitiger Verseifung erhalten und als Diammoniumsalz der „Phenylhydrazimethylencarbonsäure" beschrieben. Vielleicht leiten sich die beiden Salze, im Falle wirklicher Verschiedenheit, von zwei stereoisomeren Hydrazonen ab. Säuert man die wäßrige Lösung des Hydrazondiammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure an, so zerfällt das zunächst entstehende freie Hydrazon zum Teil sofort weiter in Hydrazinchlorid und Phenylglyoxylsäure, welch letztere mit unverändertem Hydrazon zu dem schwer löslichen Azin,



zusammentritt; dieses entsteht auch unmittelbar als gelber, flockiger Niederschlag beim Zusammenbringen von Phenylglyoxylsäure und Hydrazinsulfat in wäßriger Lösung und wurde ähnlich bereits von Bouveault[1]) dargestellt. Gleich dem Hydrazon läßt sich auch das Azin mittels Natriumamalgam glatt reduzieren; die so unter Anlagerung von vier Wasserstoffatomen entstehende Hydrazophenylessigsäure,



wurde zur Charakterisierung mittels alkoholischer Salzsäure in den gut krystallisierenden Diäthylester,



übergeführt.

Die Hydrazinosäuren leiten sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen den einwertigen Hydrazinrest ($NH_2.NH)'$ ab. Man kann dieselben aber auch als Substitutionsprodukte des Hydrazins betrachten; nach dieser Auffassung stellt die Hydrazinoessigsäure ein Hydrazin dar, in welchem ein Wasserstoffatom durch den einwertigen Essigsäurerest $(CH_2.CO_2H)'$ ersetzt ist, und bildet das Anfangsglied einer Anzahl höher substituierter Verbindungen, die in der Reihe des Ammoniaks der Di- und Triglykolamidsäure entsprechen. Durch Eintritt von zwei Essigsäureresten entstehen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 366 (1897).

so zwei isomere zweibasische Säuren, die symmetrische und die unsymmetrische Hydrazinodiessigsäure,

$$HO_2C.CH_2.NH.NH.CH_2.CO_2H \quad \text{und} \quad NH_2.N\begin{<}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{>},$$

und durch Eintritt von drei und vier Essigsäureresten läßt sich weiter auch die Existenz von drei- und vierbasischen Säuren voraussehen:

$$HO_2C.CH_2.NH.N\begin{<}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{> \quad \text{und} \quad \begin{matrix}HO_2C.CH_2\\HO_2C.CH_2\end{matrix}\!\!>\!N.N\begin{<}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{>}$$

Von derartigen Verbindungen sind zuerst symmetrisch disubstituierte Derivate des Hydrazins bekannt geworden. Da diese gleich dem Hydrazobenzol eine Hydrazogruppe $(NH.NH)''$ enthalten, so werden dieselben **Hydrazosäuren** genannt. Nach den Untersuchungen von **Thiele** lassen sich die einbasischen Hydrazinosäuren durch Anlagerung von Blausäure an ihre Kondensationsprodukte mit Aldehyden oder Ketonen und nachfolgende Verseifung in die zweibasischen Hydrazosäuren überführen, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH.NH.NH_2\\CO_2H\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}CH_3\\CH.NH.N:CH\\CO_2H\end{matrix}$$

Hydrazinopropionsäure — Acetaldehydverbindung

$$\xrightarrow{+HCN} \begin{matrix}CH_3\\CH.NH.NH.CH\\CO_2H\quad\ CN\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH.NH.NH.CH\\CO_2H\quad\ CO_2H\end{matrix};$$

Hydrazonitrilpropionsäure — Hydrazopropionsäure

diese entstehen in Form ihrer Dinitrile auch unmittelbar aus Carbonylverbindungen durch gleichzeitige Einwirkung von Hydrazinsulfat und Cyankalium, z. B.:

$$2(CH_3)_2CO + NH_2.NH_2 + 2HCN \xrightarrow{-2H_2O} (CH_3)_2C.NH.NH.C(CH_3)_2$$

Aceton — CN CN

Hydrazoisobuttersäurenitril

$$\longrightarrow (CH_3)_2C.NH.NH.C(CH_3)_2$$

CO₂H CO₂H

Hydrazoisobuttersäure

Thiele und seine Mitarbeiter[1]) haben so α-Hydrazo-propionsäure und -isobuttersäure dargestellt.

Eine weitere Hydrazosäure, die Hydrazophenylessigsäure, habe ich selbst auf anderem Wege gewonnen, nämlich durch Reduktion des Azins der entsprechenden Ketonsäure, wie bereits S. 259 erwähnt.

Die der bisher noch nicht beschriebenen Hydrazoessigsäure isomere asymmetrische Hydrazinodiessigsäure wurde zuerst von Curtius und Hussong[2]) erhalten durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Monochloressigsäure in alkoholischer Lösung, während unter anderen Bedingungen, bei Anwendung von Monochloressigester, auch Hydrazinoessigsäure in Form ihres Hydrazids entstand:

$$NH_2.NH_2 + Cl.CH_2.CO_2H \xrightarrow{-HCl} NH_2.NH.CH_2.CO_2H;$$

$$NH_2.NH.CH_2.CO_2H + Cl.CH_2.CO_2H \xrightarrow{-HCl} NH_2.N\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}.$$

Bailey und Read[3]) haben so Hydrazinodiessigsäure neben Hydrazinoessigsäure aus Monochloressigsäure und Hydrazinhydrat auch in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat dargestellt und in analoger Weise unter Anwendung von Semicarbazid Semicarbazinodi- neben -monoessigsäure gewonnen:

$$NH_2.CO.NH.NH_2 + Cl.CH_2.CO_2H \xrightarrow{-HCl} NH_2.CO.NH.NH.CH_2.CO_2H;$$

$$NH_2.CO.NH.NH.CH_2.CO_2H + Cl.CH_2.CO_2H \xrightarrow{-HCl} NH_2.CO.NH.N\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix};$$

Semicarbazinodiessigsäure gab beim Erhitzen mit Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure gleichfalls Hydrazinodiessigsäure.

Noch auf einem dritten Wege sind Bailey und Snyder[4]) zu dieser Säure gelangt: Diglykolamidsäure wurde in ihren

---

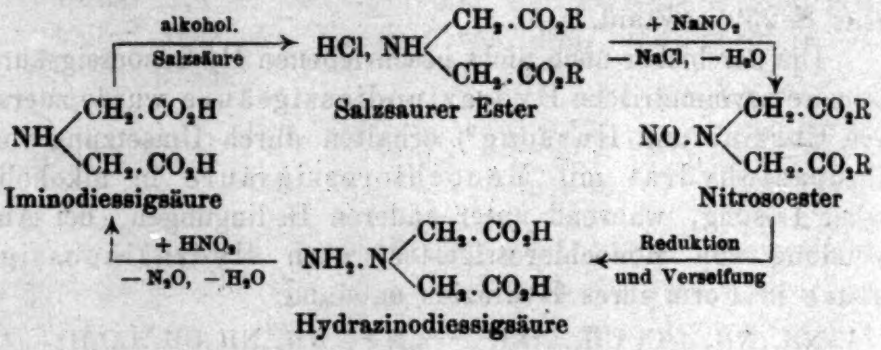
[1]) Thiele u. Heuser, Ann. Chem. 290, 3, 21 (1896); Thiele u. Bailey, Ann. Chem. 303, 78, 87 (1898).

[2]) Dies. Journ. [2] 83, 249 (1911).

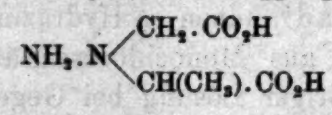
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1747 (1914).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 935 (1915).

salzsauren Methylester übergeführt, dieser lieferte mit Natriumnitrit Nitrosoiminodiessigester und dieser endlich durch Reduktion und Verseifung Hydrazinodiessigsäure; letztere ward umgekehrt durch salpetrige Säure in Iminodiessigsäure zurückverwandelt:

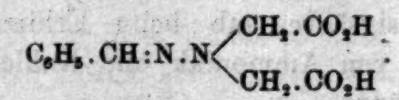


In analoger Weise haben Bailey und Mikeska[1]), von gemischten Iminosäuren ausgehend, auch gemischte zweibasische Hydrazinosäuren, z. B. Hydrazinoessigpropionsäure,



dargestellt; diese konnten weiter auch durch Umsetzung einbasischer Hydrazinosäuren mit den entsprechenden α-Halogensäuren erhalten werden.

Hydrazinodiessigsäure ist im Gegensatz zu Hydrazinoessigsäure eine ausgesprochene zweibasische Säure. Die wäßrige Lösung wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur stark reduzierend. Als asymmetrisches sekundäres Hydrazin kondensiert sich die Säure mit Benzaldehyd unter geeigneten Bedingungen in normaler Weise zu Benzalhydrazinodiessigsäure[2]),



Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten[3]); daneben entstehen in eigentümlicher Reaktion Glykokoll und Triglykolamidsäure.[4])

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1771 (1916).
[2]) Bailey u. Mikeska, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1771 (1916).
[3]) Curtius u. Hussong, dies. Journ. [2] 83, 256 (1911).
[4]) Bailey u. Read, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1750 (1914).

Zur Gewinnung der Hydrazinodiessigsäure ließen Curtius und Hussong[1]) in eine alkoholische Lösung von Monochloressigsäure (2 Mol) unter Kühlung Hydrazinhydrat (ungefähr 5 Mol) eintropfen. Läßt man dagegen umgekehrt zu einer zum Sieden erhitzten alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat (4 Mol) langsam eine alkoholische Lösung von Monochloressigsäure (1 Mol) zufließen, so entsteht, wie Prabhakar und ich[2]) bereits an anderer Stelle beschrieben haben, in einer Ausbeute von 41% Hydrazinoessigsäure. An Stelle von Chloressigsäure kann man mit gleichem Erfolg auch von Bromessigsäure ausgehen.

Diese bequeme Darstellung der Hydrazinoessigsäure durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Chlor- oder Bromessigsäure in alkoholischer Lösung veranlaßte mich, auch andere Hydrazinofettsäuren in analoger Weise zu gewinnen.

In Gemeinschaft mit Herrn M. Prabhakar konnte ich so zunächst α-Brompropionsäure und α-Bromisovaleriansäure leicht in α-Hydrazinopropionsäure und α-Hydrazinoisovaleriansäure,

$$NH_2.NH.CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases} \quad \text{und} \quad NH_2.NH.CH\begin{cases}CH(CH_3)_2\\CO_2H\end{cases},$$

überführen. α-Hydrazinopropionsäure war nach S. 251 u. 252 auf anderen Wegen bereits von Thiele und Traube dargestellt worden, während ich selbst nach S. 258 die Säure weiter durch Reduktion des Hydrazons der Brenztraubensäure erhielt. Die bisher noch nicht beschriebene α-Hydrazinoisovaleriansäure ist in Wasser schwer löslich und liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine gut krystallisierende Diacetylverbindung,

$$(CH_3.CO)_2N_2H.CH\begin{cases}CH(CH_3)_2\\CO_2H\end{cases}.$$

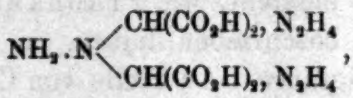
Aus Hydrazinhydrat und Brommalonsäure sollte analog Hydrazinomalonsäure entstehen, welche beim Erhitzen vermutlich leicht Kohlendioxyd abspalten und in Hydrazinoessigsäure übergehen durfte:

$$NH_2.NH.CH(CO_2H)_2 \xrightarrow{-CO_2} NH_2.NH.CH_2.CO_2H.$$

---

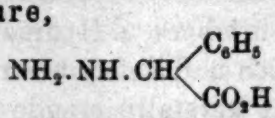
[1]) Dies. Journ. [2] 83, 271 (1911).
[2]) Ber. 45, 1660 (1912).

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Hydrazinhydrat und Monobrommalonsäure unter Kühlung scheidet sich sofort ein bräunlicher, dicker, in Wasser leicht löslicher Sirup ab; versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung des Sirups bis zur Kongoreaktion mit verdünnter Salzsäure, so fällt das Bis-Diammoniumsalz der Hydrazinodimalonsäure,



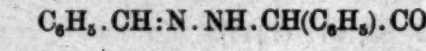
als krystallinischer Niederschlag aus. Das Salz läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Beim Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd entsteht neben der berechneten Menge Benzaldazin (2 Mol) die in Wasser spielend lösliche, freie Hydrazinodimalonsäure (1 Mol), die beim Eindunsten des Filtrats vom Benzaldazin im Vakuum als weiße, amorphe, äußerst hygroskopische Masse hinterbleibt und mit Hydrazinhydrat (2 Mol) obiges schwer lösliches Bis-Diammoniumsalz wieder zurückliefert. Mit mehr Hydrazinhydrat (4 Mol) erhält man das leicht lösliche neutrale Salz, das zweifellos auch in dem ursprünglichen Sirup enthalten ist. Die bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Brommalonsäure wohl zunächst entstehende Hydrazinomalonsäure ließ sich nicht fassen.

Phenylbromessigsäure dagegen gab mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung wieder die erwartete Hydrazinophenylessigsäure,

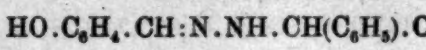


die dabei zusammen mit Hydrazinbromid direkt krystallinisch ausfällt und von letzterem durch Umlösen aus heißem Wasser leicht getrennt werden kann. Wir haben größere Mengen Hydrazinophenylessigsäure auf diesem Wege dargestellt und die Säure nach verschiedenen Richtungen hin eingehend untersucht.

Zur Charakterisierung wurden zunächst mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd Benzal- und o-Oxybenzalhydrazinophenylessigsäure,



und



sowie weiter mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung Dibenzoylhydrazinophenylessigsäure,

$$(C_6H_5.CO)_2N_2H.CH(C_6H_5).CO_2H,$$

bereitet.

Einen eigentümlichen Verlauf nimmt die Oxydation der Hydrazinophenylessigsäure mit Eisenchlorid in kalter wäßriger Lösung. Beim Zusammenbringen entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Benzaldazin; das Filtrat von diesem enthält Hydrazinsalz. Vielleicht ist die Reaktion so zu erklären, daß die Hydrazinosäure zunächst zur zugehörigen Hydrazonsäure oxydiert wird, welch letztere sodann unter Abspaltung von Kohlendioxyd Benzalhydrazon liefert, das durch die gleichzeitig entstandene Salzsäure in bekannter Weise[1]) sofort weiter in Benzaldazin und Hydrazinsalz übergeführt wird:

$$\underset{\text{Hydrazinosäure}}{2\,NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H} \xrightarrow{-2H_2} \underset{\text{Hydrazonsäure}}{2\,NH_2.N{:}C(C_6H_5).CO_2H}$$

$$\xrightarrow{-2CO_2} \underset{\text{Hydrazon}}{2\,NH_2.N{:}CH.C_6H_5}$$

$$\xrightarrow{+2HCl} \underset{\text{Azin}}{C_6H_5.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_5} + N_2H_4, 2HCl.$$

Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure löst sich Hydrazinophenylessigsäure leicht auf unter Bildung des gut krystallisierenden salzsauren Äthylesters,

$$HCl, NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5;$$

unter Anwendung von Methylalkohol entsteht analog der entsprechende salzsaure Methylester. Die zugehörigen freien Ester bilden ölige Flüssigkeiten, die sich beim Aufbewahren unter Gasentwicklung zersetzen und auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar sind.

Durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf salzsauren Hydrazinophenylessigsäureäthylester wurde eine Verbindung erhalten, welche den Carbonamidrest sehr wahrscheinlich an den Iminostickstoff gebunden enthält, entsprechend der Formel

$$NH_2.N\begin{cases}CO.NH_2\\ CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

[1]) Vgl. Curtius u. Pflug, dies. Journ. [2] 44, 539 (1891).

Dies geht daraus hervor, daß das erhaltene Produkt mit Salzsäure zu einem Chlorhydrat,

$$HCl, NH_2.N\begin{matrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

zusammentritt, das in Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich ist und sich in wäßriger Lösung mit Salicylaldehyd zu einer in Wasser unlöslichen o-Oxybenzalverbindung,

$$HO.C_6H_4.CH:N.N\begin{matrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

kondensiert.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazinophenylessigester verläuft ganz analog wie beim Hydrazinoessigester. Wie dort, so entsteht auch hier in neutraler Lösung zunächst eine feste Nitrosoverbindung, die aber im Gegensatz zu dem leicht löslichen Nitrosohydrazinoessigester in Wasser schwer löslich ist und sich darum beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von salzsaurem Ester und Nitrit unmittelbar abscheidet. Der so zuerst gebildete Nitrosohydrazinophenylessigester sollte durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure unter Stickoxydulentwicklung Diazophenylessigester liefern:

$$NH_2.N(NO).CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5 \xrightarrow[-N_2O,\,-2H_2O]{+HNO_2} N_2:C(C_6H_5).CO_2C_2H_5.$$

In der Tat wurde beim Versetzen einer Suspension von feingepulvertem Nitrosoester in Wasser mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure und sofortigem Ausschütteln mit Äther eine gelbe ätherische Lösung erhalten, welche mit Jod schwache Gasentwicklung zeigte und sonach den erwarteten Phenyldiazoessigester enthalten mußte. Dagegen gelang es nicht, letzteren in reinem Zustande zu gewinnen, vielmehr ließ sich dabei nur sein Zersetzungsprodukt, Phenylglykolsäureester oder Mandelsäureester, fassen:

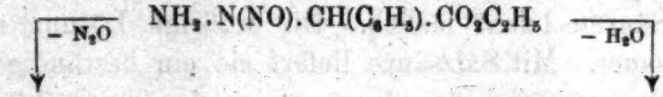
$$C_6H_5.CN_2.CO_2C_2H_5 \xrightarrow[-N_2]{+H_2O} C_6H_5.CH(OH).CO_2C_2H_5.$$

Die gleiche Beobachtung machte Andreas Kossel[1]) bei der Einwirkung von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure auf salzsauren Phenylaminoessigester, und auch Curtius und

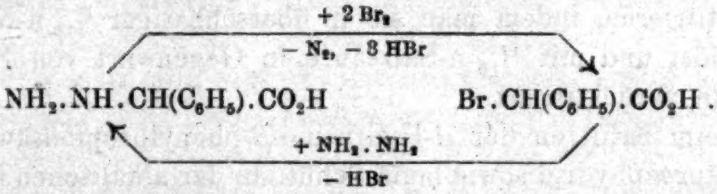
[1]) Ber. 24, 4154 (1891).

Müller[1]) konnten so den Diazoester nur in sehr unreinem Zustande isolieren.

Beim Erhitzen für sich ging Nitrosohydrazinophenylessigester unter Stickoxydulentwicklung in Aminophenylessigester[2]) über, während beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure[3]) unter Austritt von Wasser Azidophenylessigester erhalten wurde:



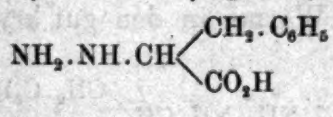
Läßt man auf Hydrazinophenylessigsäure in bromwasserstoffsaurer Lösung Brom einwirken, so wird dieselbe unter Stickstoffentwicklung in Phenylbromessigsäure zurückverwandelt:



In analoger Weise liefert Chlor mit einer salzsauren Lösung der Hydrazinosäure bzw. ihres Esterchlorhydrats Phenylchloressigsäure bzw. deren Ester. Versetzt man endlich die schwefelsaure Lösung der Hydrazinosäure mit Natriumnitrit, so entsteht unter Stickstoffentwicklung Mandelsäure.

Nach den zuletzt geschilderten Reaktionen kann somit in der Hydrazinophenylessigsäure die Hydrazinogruppe leicht gegen die Amino- und Azidogruppe sowie gegen Halogene und Hydroxyl ausgetauscht werden.

In Gemeinschaft mit Herrn H. Berger habe ich sodann die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α- und β-Brom-β-phenylpropionsäure näher untersucht. α-Brom-β-phenylpropionsäure gab so leicht in normaler Weise die prächtig krystallisierende α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure,



[1]) Ber. 37, 1266 (1904).
[2]) Andreas Kossel, Ber. 24, 4148 (1891).
[3]) Forster u. Müller, Journ. Chem. Soc. 97, 138 (1910).

Diese erwies sich als identisch mit der von W. Traube und Longinescu[1]) aus Isonitraminbenzylessigsäure durch Reduktion dargestellten Hydrazinobenzylessigsäure. Auch die Kondensationsprodukte beider Säuren mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd zeigten die gleichen Eigenschaften. α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure besitzt, gleich den übrigen Hydrazinosäuren, amphoteren Charakter und ist sowohl in Alkalien wie auch in Säuren leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Mit Salzsäure liefert sie ein beständiges salzsaures Salz, während das Ammonsalz, das durch Lösen der Hydrazinosäure in Ammoniak erhalten wird, nur in wäßriger Lösung existenzfähig zu sein scheint, da diese beim Verdampfen im Vakuum die reine Hydrazinosäure zurückliefert. Andererseits läßt sich jedoch α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure völlig exakt titrieren, indem man sie in überschüssiger $^1/_{10}$ n-Natronlauge löst und mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure in Gegenwart von Phenolphtalein zurücktitriert.

Beim Erhitzen der α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid sowie beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid erhält man Diacetyl- und Dibenzoyl-α-hydrazino-β-phenylpropionsäure,

$$(CH_3.CO)_2N_2H.CH\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CO_2H\end{matrix} \quad \text{und} \quad (C_6H_5.CO)_2N_2H.CH\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CO_2H\end{matrix},$$

gut krystallisierende Körper von stark saurem Charakter. Während die Diacetylverbindung schon durch zweistündiges Kochen mit 10 prozentiger Salzsäure völlig in Essigsäure und Hydrazinosäure gespalten wird, wird die Dibenzoylverbindung unter diesen Bedingungen überhaupt nicht angegriffen; auch bei beträchtlich längerem Erhitzen (14 Stunden) und Anwendung stärkerer Salzsäure wird letztere Verbindung nur zu einem geringen Teile verseift.

Durch alkoholische Salzsäure wird α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure in der Wärme in den gut krystallisierenden salzsauren Äthylester,

$$HCl, NH_2.NH.CH\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

[1]) Ber. 29, 675 (1896).

übergeführt; der aus diesem in wäßriger Lösung mit Pottasche abgeschiedene freie Ester bildet ein gelbes Öl, das sich beim Aufbewahren langsam zersetzt und bei dem Versuch, es durch Destillation im Vakuum zu reinigen, unter Stickstoffentwicklung Phenylpropionsäureester lieferte.

Mit Kaliumcyanat gibt der salzsaure Hydrazinoester in wäßriger Lösung Carbonamid-α-hydrazo-β-phenylpropionsäureäthylester,

$$NH_2.CO.NH.NH.CH\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

Der Carbonamidrest ist dabei wahrscheinlich in die Aminogruppe des Hydrazinrestes eingetreten, da der Körper im Gegensatz zum salzsauren Hydrazinoester mit Aldehyden sich nicht mehr kondensiert. Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften; sie löst sich in Salzsäure auf, fällt aber auf Zusatz von viel Wasser unverändert wieder aus der Lösung aus. Bei dem analogen aus dem Hydrazinophenylessigester entstehenden Körper (vgl. S. 265) tritt die Carbonamidgruppe umgekehrt in die Iminogruppe ein, während beim Hydrazinoessigester nach früheren Beobachtungen von W. Traube und Hoffa[1]) die beiden möglichen Verbindungen, Carbonamidhydrazoessigester und Aminohydantoïnsäureester,

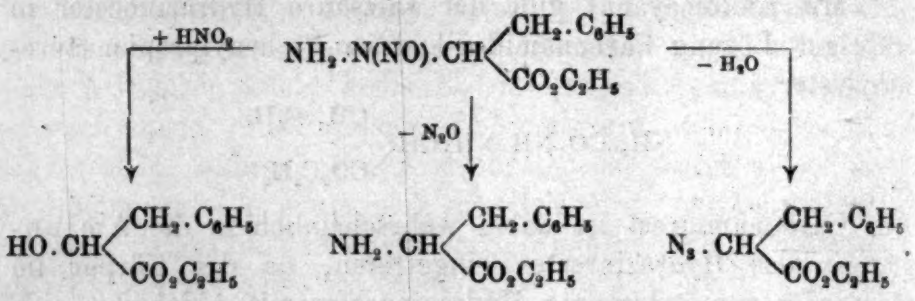
$$NH_2.CO.NH.NH.CH_2.CO_2C_2H_5 \quad \text{und} \quad NH_2.N\begin{matrix}CO.NH_2\\CH_2.CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

sowie weiter das um 1 Mol. Alkohol ärmere Aminohydantoïn nebeneinander erhalten werden.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Hydrazinoesters mit der äquimolekularen Menge Natriumnitritlösung, so scheidet sich Nitroso-α-hydrazino-β-phenylpropionsäureäthylester krystallinisch ab. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von überschüssigem Nitrit beim Stehen ein gelbliches Öl aus; dieses stellt wahrscheinlich α-Oxy-β-phenylpropionsäureester dar, der aus dem zunächst gebildeten, leicht zersetzlichen β-Phenyl-α-diazopropionsäureester[2]) unter Stickstoffentwicklung entstanden ist. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 120—125° zerfällt der

[1]) Ber. 31, 162 (1898).
[2]) Vgl. Curtius u. Müller, Ber. 37, 1268 (1904).

Nitrosoester glatt in Stickoxydul und α-Amino-β-phenylpropionsäureester (Phenylalaninester)[1]), während er andererseits beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser in den bisher noch nicht beschriebenen α-Azido-β-phenylpropionsäureäthylester übergeht:



Letzterer lieferte bei der Verseifung mit kalter Natronlauge die niedrig schmelzende krystallinische α-Azido-β-phenylpropionsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die freie Hydrazinosäure entsteht unmittelbar unter Stickstoffentwicklung α-Oxy-β-phenylpropionsäure.[2]) Endlich haben wir noch das analog dem salzsauren Ester mittels alkoholischer Bromwasserstoffsäure leicht erhältliche Esterbromhydrat durch Behandeln mit Brom in wäßriger Lösung in α-Brom-β-phenylpropionsäureester übergeführt.

Es gelingt somit leicht, auch in der α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure den Hydrazinrest gegen die Amino-, Azido- und Hydroxylgruppe sowie gegen Brom auszutauschen.

Einen unerwarteten Verlauf nahm die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β-Brom-β-phenylpropionsäure. Beim Kochen in alkoholischer Lösung entstand als Hauptprodukt neben Hydrazinbromid ein weißer, krystallisierter Körper, der zwar die Zusammensetzung der erwarteten Hydrazinosäure besaß, der aber selbst wie seine Benzalverbindung in Alkalien unlöslich war; an Nebenprodukten wurden erhalten zimtsaures Hydrazin und Styrol. Die nähere Untersuchung ergab, daß statt der erwarteten β-Hydrazino-β-phenylpropionsäure,

$$C_6H_5.CH(NH.NH_2).CH_2.CO_2H,$$

[1]) E. Fischer, Ber. **34**, 450 (1901).
[2]) E. Fischer u. Zemplén, Ber. **42**, 4891 (1909).

das isomere Hydrazid der β-Oxy-β-phenylpropionsäure,

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.NH_2,$$

entstanden war.

Die Bildung dieser Verbindung ist wohl durch Annahme der Zwischenbildung eines unbeständigen β-Lactons zu erklären, welches aus β-Brom-β-phenylpropionsäure unter Austritt von Bromwasserstoff hervorgeht, und das sodann durch Hydrazin unter Wanderung des einen Sauerstoffatoms zum β-Kohlenstoff zu β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid aufgespalten wird:

$$C_6H_5.CHBr.CH_2.CO.OH \xrightarrow[-HBr]{} C_6H_5.\underbrace{CH.CH_2.CO}_{O}$$

$$\xrightarrow{+N_2H_4} C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.NH_2.$$

In der Tat wurde die gleiche Verbindung als normales Hydrazid auch aus β-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester[1]) und Hydrazinhydrat erhalten:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.OC_2H_5$$

$$\xrightarrow[-C_2H_6O]{+N_2H_4} C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.NH_2.$$

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β-Brom-β-phenylpropionsäure verläuft somit ganz analog der Einwirkung von Ammoniak. Zwar will Posen[2]) auf diesem Wege β-Amino-β-phenylpropionsäure erhalten haben, aber schon die Beschreibung, die Posen von seiner Aminosäure gibt — die Substanz ist weder in verdünnten Alkalien noch Säuren löslich und liefert keine Metallsalze und nur schwierig Säuresalze —, läßt vermuten, daß die Verbindung Posens weder Aminobase, noch Carbonsäure ist. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde von Posner[3]) bewiesen, der gezeigt hat, daß die Aminosäure Posens in Wirklichkeit Phenyl-β-milchsäureamid darstellt und von der wahren, auf anderem Wege erhältlichen β-Amino-β-phenylpropionsäure völlig verschieden ist. Ähnliche Fälle von Sauerstoffwanderung innerhalb des Moleküls wurden

---

[1]) Findlay u. Hickmanns, Journ. Chem. Soc. 95, 1009 (1909).
[2]) Ann. Chem. 195, 144 (1879); 200, 97 (1880).
[3]) Ber. 38, 2318 (1905).

von Lutz[1]) auch bei der Einwirkung von Ammoniak und anderen Basen auf Halogenbernsteinsäuren beobachtet.

Im Gegensatz zu der beständigen, isomeren Hydrazinosäure wird β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure leicht hydrolysiert; die so neben Hydrazinsalz zunächst entstehende β-Oxy-β-phenylpropionsäure geht aber dabei weiter unter Wasserabspaltung in Zimtsäure über.

Mit salpetriger Säure liefert das Hydrazid das ölige β-Oxy-β-phenylpropionsäureazid,

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.N_3,$$

das sich beim Stehen rasch zersetzt und zur Charakterisierung mittels Anilin in ätherischer Lösung in das zugehörige feste Anilid übergeführt wurde.

In der nachfolgenden Tabelle ist das Verhalten der α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure und des isomeren β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazids übersichtlich zusammengestellt:

Einwirkung von	$C_6H_5.CH_2.CH(NH.NH_2).CO_2H$, α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure	$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.NH_2$, β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid
Alkalien	löslich	unlöslich
Salzsäure	beständig	spaltet beim Kochen Hydrazin ab
Benzaldehyd	$C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).NH.N:CH.C_6H_5$, Benzal-α-hydrazino-β-phenylpropionsäure; in Alkalien löslich	$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, Benzal-β-oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid; in Alkalien unlöslich
Salpetrige Säure	$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$, α-Oxy-β-phenylpropionsäure	$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.N_3$, β-Oxy-β-phenylpropionsäureazid

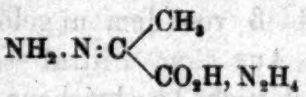
[1]) Chem. Centr. 1900, II, S. 1009; Ber. 35, 2460, 4369 (1902); 41, 841 (1908); Chem. Centr. 1910, I, S. 907; vgl. auch E. Fischer u. Raske, Ber. 40, 1051 (1907).

Experimenteller Teil.

I. Reduktion des Hydrazons der Brenztraubensäure sowie des Hydrazons und Azins der Phenylglyoxylsäure.

[Bearbeitet von **Moreshwar Prabhakar.**]

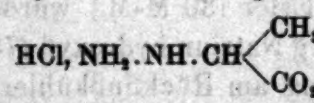
Diammoniumsalz des Brenztraubensäure-hydrazons,



Dieses Salz wurde bereits von Curtius und Lang[1]) aus Brenztraubensäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhalten und als Diammoniumsalz der Methylhydrazimethylencarbonsäure beschrieben. Wir verfuhren zu seiner Darstellung folgendermaßen:

Eine Lösung von 17,6 g Brenztraubensäure [200 M-M.[2])] in 50 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer solchen von 22,5 g Hydrazinhydrat (450 M-M.) in 50 ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung obigen Diammoniumsalzes in Form farbloser Krystalle. Diese wurden nach 12 stündigem Stehen abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 23 g, entsprechend 85,8% der Theorie. Schmp. 113—115°; Curtius und Lang fanden 115—117°.

Salzsaurer α-Hydrazino-propionsäure-äthylester,



6,7 g Diammoniumsalz des Brenztraubensäurehydrazons (50 M-M.) wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 300 g 2,3 prozent. Natriumamalgam (entsprechend 150 M-M. Wasserstoff) hinzugefügt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 16 Stunden

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 555 (1891).

[2]) M-M.: Abkürzung für Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol; vgl. Ernst Mohr, Anleitung zum zweckmäßigen Rechnen bei chemischen präparativen Arbeiten. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1909.

lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde mit dem Amalgam noch 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, dann vom Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und völlig zur Trockne eingedampft. Der weiße, krystallinische Rückstand wurde zerrieben, mit einer Mischung von 50 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure und dem gleichen Volumen Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und heiß von dem ungelöst bleibenden Chlornatrium abgesaugt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten der bisher noch nicht beschriebene salzsaure Hydrazinopropionsäureäthylester in weißen Blättchen aus. Er wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug 4,2 g, entsprechend einer Ausbeute von 49,8%. Das Rohprodukt schmolz bei 108°. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert; 1 g erforderte in der Wärme etwa 25 ccm absoluten Alkohol zur Lösung. Schmp. der reinen Verbindung 108—110° unter Zersetzung.

0,2295 g gaben 33,3 ccm N bei 19° und 762 mm.
0,2271 g gaben 0,1946 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{13}O_2N_2Cl$ (168,57):		Gefunden:
N	16,62	16,65 %
Cl	21,03	21,19 „

Zur Identifizierung wurde der salzsaure Ester zunächst in die bereits von W. Traube und Longinescu[1]) sowie von Thiele und Bailey[2]) dargestellte Benzalverbindung der α-Hydrazinopropionsäure und weiter in diese selbst übergeführt.

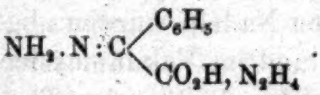
5,05 g salzsaurer Ester (30 M-M.) wurden zur Verseifung mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd (75 M-M.) in 100 ccm Wasser eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, mit 3,1 g Benzaldehyd (30 M-M.) versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Dabei fiel Benzalhydrazinopropionsäure als weißer Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (5 g) gab beim Umlösen aus 15 ccm warmem Benzol 3,5 g der reinen Substanz vom angegebenen Schmp. 106°.

---

[1]) Ber. 29, 672 (1896). [2]) Ann. Chem. 303, 85 (1898).

Zur Spaltung wurde die umkrystallisierte Benzalverbindung mit heißem Wasser übergossen und durch das Gemisch Wasserdampf bis zur völligen Verjagung des Benzaldehyds durchgeleitet. Aus der entstandenen Lösung der freien Hydrazinopropionsäure fiel diese nach starkem Einengen auf Zusatz von Alkohol krystallinisch aus und schmolz nach nochmaligem Umfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol, wie angegeben, bei 180—181°.

Diammoniumsalz des Phenyl-glyoxylsäure-hydrazons,



Die erforderliche Phenylglyoxylsäure wurde aus Mandelsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat folgendermaßen gewonnen:

45,6 g Mandelsäure (300 M-M.) wurden in 480 ccm Wasser unter Zusatz von 20 g Kaliumhydroxyd gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren eine Lösung von 31,6 g Kaliumpermanganat (200 M-M.) in 2 Liter Wasser tropfenweise zufließen gelassen. Nach beendigter Oxydation wurde die entfärbte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade stark eingeengt. Die konzentrierte Lösung des phenylglyoxylsauren Kaliums wurde sodann zur Überführung in die freie Säure mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator hinterblieb ein weißes, krystallinisches Produkt. Dieses wurde zur Befreiung von gleichzeitig gebildeter Benzoesäure in wenig Wasser gelöst und mehrmals mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen.[1]) Die wäßrige Flüssigkeit bildete beim Eindunsten im Exsiccator zunächst einen dicken Sirup, der aber allmählich zu einer farblosen, strahlig-krystallinischen Masse reiner Phenylglyoxylsäure erstarrte. Ausbeute: 35 g, entsprechend 77,8% der Theorie. Schmp. 65—66°.

Daß Phenylglyoxylsäure aus Mandelsäure durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht, haben schon vor längerer Zeit

[1]) Vgl. Glücksmann, Mon. 11, 249 (1890).

Hunäus und Zincke[1]) beobachtet. Zur praktischen Darstellung scheint die Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung besonders bequem und diese von der Mandelsäure ausgehende Methode einfacher als die übrigen bekannten Verfahren.

Zur Überführung der Säure in das Diammoniumsalz des Hydrazons wurden 15 g Phenylglyoxylsäure (100 M-M.) und 15 g Hydrazinhydrat (300 M-M.) in je 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und das Gemisch der beiden Lösungen über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen langen, radialstrahlig angeordneten Nadeln wurden abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ihre Menge betrug 13 g oder 66,3% der Theorie. Das Salz ist in Wasser spielend, in Alkohol schwer löslich. Zur Analyse wurden 2 g aus 100 ccm siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten fielen 1,2 g in langen, prachtvollen Nadeln wieder aus, die gleich dem ursprünglichen Produkt bei 160—161° schmolzen.

0,1422 g gaben 35,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_4$ (196,13):	Gefunden:
N 28,57	28,71%.

Curtius und Lang[2]) erhielten aus dem Ester der Phenylglyoxylsäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung ein Diammoniumsalz gleicher Zusammensetzung — der Ester ward also dabei verseift —, fanden aber den Schmelzpunkt bedeutend niedriger, bei 118—120°. Worauf dieser Unterschied beruht, muß dahingestellt bleiben (vgl. S. 259).

Hydrazino-phenyl-essigsäure,

$$NH_2.NH.CH\begin{cases}C_6H_5\\CO_2H\end{cases}.$$

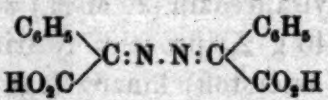
4,9 g Diammoniumsalz des Phenylglyoxylsäurehydrazons (25 M-M.) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 150 g 2,3 prozent. Natriumamalgam (75 M-M. Wasserstoff) 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen

[1]) Ber. 10, 1489 (1877).
[2]) Dies. Journ. [2] 44, 566 (1891).

gelassen. Die alkalische, vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier versetzt, 8 g Benzaldehyd (75 M-M.) zugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Der so erhaltene gelbliche, flockige Niederschlag, ein Gemenge von Benzalhydrazinoessigsäure und von Benzaldazin, wurde nach 24 Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Trennung wurde das Produkt in einer Reibschale mit überschüssiger verdünnter Natronlauge angerieben; hierbei löst sich die Benzalverbindung der Hydrazinosäure als Natriumsalz auf, während das Benzaldazin ungelöst bleibt. Letzteres ward abfiltriert und aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure die Benzalhydrazinophenylessigsäure wieder abgeschieden. 10,3 g des ursprünglichen Gemenges gaben so neben 4,8 g Benzaldazin 5,4 g Benzalhydrazinophenylessigsäure, entsprechend 85,0 %. Diese schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 150°.

Zur Spaltung der Benzalverbindung wurden 2,54 g (10 M-M.) mit 20 ccm 2 n-Salzsäure versetzt und so lange mit Wasserdampf destilliert, als noch Benzaldehyd überging. Zu der sauren Lösung wurde sodann vorsichtig Soda bis zur neutralen Reaktion auf Kongopapier hinzugefügt. Dabei schied sich freie Hydrazinophenylessigsäure in weißen Blättchen aus. Ausbeute: 0,8 g, entsprechend 48,2 %. Schmp. 190°. Die so erhaltene Substanz war völlig identisch mit der von uns auf ganz anderem Wege — Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Phenylbromessigsäure — dargestellten und S. 286 näher beschriebenen Hydrazinosäure; auch das Kondensationsprodukt der letzteren mit Benzaldehyd zeigte die gleichen Eigenschaften, wie obige Benzalverbindung.

Azin der Phenyl-glyoxylsäure,



1. Aus dem Diammoniumsalz des Phenylglyoxylsäurehydrazons.

Eine Lösung von 9,8 g Diammoniumsalz (50 M-M.) in 150 ccm Wasser wurde mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Dabei fiel das Azin als gelber Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im

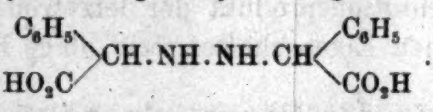
Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 7,7 g oder 98,1% der Theorie. Aus einer Lösung von 2,2 g in 50 ccm heißem Wasser fielen beim Erkalten 2 g in feinen, gelben Nädelchen wieder aus; die Substanz ist also in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Sie reagiert auch auf Kongopapier stark sauer. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt zwischen 160—170° Zersetzung ein.

2. Aus Hydrazinsulfat und Phenylglyoxylsäure.

21 g Phenylglyoxylsäure (140 M-M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 13 g Hydrazinsulfat (100 M-M.) in 100 ccm warmem Wasser vermischt. Nach öfterem Umschütteln und 24 stündigem Stehen wurde der gebildete gelbe, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 20 g Azin, entsprechend 91% der Theorie.

Die Verbindung wurde bereits von Bouveault[1]) auf eine etwas umständliche Weise dargestellt: Zusatz von Soda (3 Mol) zu einer wäßrigen Lösung von Phenylglyoxylsäure (2 Mol), kurzes Aufkochen mit Hydrazinsulfat (1 Mol) und Ansäuern der wieder erkalteten Flüssigkeit mit Salzsäure. Das Azin enthält nach den Beobachtungen von Bouveault 1 Mol Wasser und geht bei 150—180° unter Abspaltung von Kohlendioxyd (2 Mol) in Benzaldazin über.

Hydrazo-phenyl-essigsäure,



6,28 g Phenylglyoxylsäureazin (20 M-M.) wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, 240 g 2,3 prozent. Natriumamalgam (entsprechend 120 M-M. Wasserstoff) hinzugefügt und das Gemisch unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die klare, alkalische Lösung wurde sodann vom Quecksilber und unverbrauchten Amalgam getrennt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier versetzt. Dabei schied sich die gebildete Hydrazo-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 366 (1897).

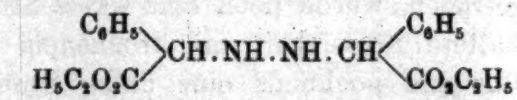
phenylessigsäure als weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4 g oder 66,7% der Theorie. Schmp. 156—157° unter Zersetzung. Die Substanz ist in Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in Alkohol. Sowohl von Alkalien, auch Sodalösung, als auch von Mineralsäuren wird die Verbindung leicht aufgenommen. Zur Reinigung wurde 1 g Rohprodukt in Soda gelöst und mit Salzsäure vorsichtig wieder ausgefällt; zurückerhalten wurden 0,9 g, die nunmehr bei 160—161° schmolzen. Bei nochmaligem Umfällen blieb der Schmelzpunkt unverändert.

0,1292 g gaben 0,3038 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
0,2111 g gaben 17,1 ccm N bei 19° und 759 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2$ (300,14):		Gefunden:
C	63,97	64,13 %
H	5,37	5,54 „
N	9,34	9,26 „

Bei dem Versuch, eine Benzoylverbindung durch Schütteln der Hydrazinosäure mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung darzustellen, entstand beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure ein weißer Niederschlag; dieser hinterließ beim Ausziehen mit Äther unveränderte Hydrazophenylessigsäure, während aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten nur Benzoesäure erhalten wurde.

Hydrazo-phenyl-essigsäure-äthylester,



3,0 g Hydrazophenylessigsäure (10 M-M.) wurden mit 60 g 25 prozent. alkoholischer Salzsäure eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz ging dabei völlig in Lösung. Die klare Flüssigkeit wurde im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet, der teilweise krystallinisch erstarrte Rückstand mit Alkohol aufgenommen und verdünnte Sodalösung hinzugefügt. Dabei schied sich der Ester als weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 2,2 g, entsprechend einer Ausbeute von 61,8%. Die Substanz ist in

Wasser unlöslich, in warmem Alkohol sehr leicht löslich. Aus einer Lösung von 1,5 g in 5 ccm siedendem Alkohol schieden sich beim Erkalten 1 g in feinen Nadeln wieder aus. Schmp. 88—89°.

0,1471 g gaben 0,3640 g CO_2 und 0,0909 g H_2O.
0,2712 g gaben 18,8 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_4N_2$ (356,20):		Gefunden:
C	67,38	67,49 %
H	6,79	6,91 „
N	7,87	8,03 „

II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Bromisovaleriansäure, Brommalonsäure und Phenylbromessigsäure.

[Bearbeitet von **Moreshwar Prabhakar.**[1])]

Hydrazino-essigsäure, $NH_2.NH.CH_2.CO_2H$.
(Aus Hydrazinhydrat und Bromessigsäure.)

15 g Hydrazinhydrat (300 M-M.) wurden in 90 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und alsdann eine Lösung von 13,9 g Bromessigsäure (100 M-M.) in 90 ccm Alkohol tropfenweise hinzugegeben. Die anfangs klare Mischung trübte sich plötzlich unter Abscheidung eines farblosen Sirups. Nachdem alle Bromessigsäure eingetragen, wurde noch eine halbe Stunde lang gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und alsdann nochmals eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nunmehr wurde das krystallinisch abgeschiedene Hydrazinbichlorid und -bromid abgesaugt; aus dem Filtrat fiel beim Einengen und Erkalten salzsaurer Hydrazinoessigsäureäthylester in glänzenden Blättchen aus. Erhalten wurden 5,1 g, entsprechend 33,1 %. Schmp. 152°; W. Traube und Hoffa[2]) geben 153° an.

[1]) **Moreshwar Prabhakar**, „Über Hydrazino-essigsäure und Hydrazino-phenyl-essigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg, 1912. Druck von Th. Berkenbusch.

[2]) Ber. **31**, 165 (1898).

Bei Anwendung von Chloressigsäure (1 Mol) und Hydrazinhydrat (4 Mol) betrug, wie wir bereits an anderer Stelle beschrieben[1]), die Ausbeute an salzsaurem Hydrazinoessigester 41,4%, während unter den gleichen Bedingungen wie oben (3 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Halogensäure) nur 33,7% erhalten wurden; vermutlich dürfte auch Bromessigsäure mit mehr Hydrazinhydrat eine bessere Ausbeute liefern.

α-Hydrazino-propionsäure, $NH_2.NH.CH(CH_3).CO_2H$.

(Aus Hydrazinhydrat und α-Brompropionsäure.)

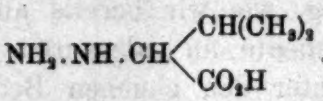
Eine Lösung von 20 g Hydrazinhydrat (400 M-M.) in 120 ccm absolutem Alkohol wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, eine Lösung von 15,3 g α-Brompropionsäure (100 M-M.) in 153 ccm absolutem Alkohol zutropfen gelassen und die Mischung genau, wie oben bei der Darstellung des salzsauren Hydrazinoessigesters aus Bromessigsäure, weiter behandelt. Die Ausbeute an salzsaurem α-Hydrazinopropionsäureäthylester betrug 6,7 g, entsprechend 40,0% der Theorie. Der Schmp. 108—110° und die übrigen Eigenschaften stimmten genau überein mit der von uns durch Reduktion des Diammoniumsalzes des Brenztraubensäurehydrazons nach S. 273 u. 274 dargestellten Substanz.

Zur Verseifung wurde der salzsaure Ester in wenig Wasser gelöst, Pottasche hinzugefügt, der ölig abgeschiedene freie Ester mit Äther aufgenommen und das beim Abdestillieren der ätherischen Lösung zurückbleibende Öl einige Zeit mit Barytlauge am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure in der Siedehitze entfernt und das Filtrat heiß so lange mit Ammoniumcarbonatlösung versetzt, als noch Bariumcarbonat ausfiel. Die erneut filtrierte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen zur Trockne freie α-Hydrazinopropionsäure als krystallinische Masse. Das Rohprodukt wurde aus wäßriger Lösung mittels Alkohol umgefällt. Schmp. 180—181°, wie auch W. Traube und Longinescu[2]) sowie Thiele und Bailey[3]) fanden.

---

[1]) Darapsky u. Prabhakar, Ber. 45, 1660 (1912).
[2]) Ber. 29, 673 (1896).
[3]) Ann. Chem. 303, 85 (1896).

α-Hydrazino-isovaleriansäure,



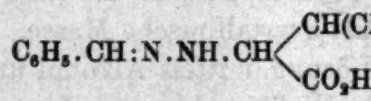
18,1 g α-Bromisovaleriansäure (100 M-M.), die von Kahlbaum bezogen war, wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung in eine solche von 15 g Hydrazinhydrat (300 M-M.) in 30 ccm absolutem Alkohol eingetragen und das Gemisch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dabei fiel ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Produkt (16 g) wurde aus 240 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen Blättchen der reinen α-Hydrazinoisovaleriansäure schmolzen bei 230—235° unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt blieb beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Wasser unverändert. Die Ausbeute betrug 5,5 g, entsprechend 41,6% der Theorie. α-Hydrazinoisovaleriansäure ist im Gegensatz zu Hydrazinoessigsäure und α-Hydrazinopropionsäure in Wasser schwer löslich. Aus einer Lösung von 2 g in 140 ccm heißem Wasser fielen beim Erkalten 1,5 g wieder aus.

0,1286 g gaben 0,2142 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.
0,1389 g gaben 25,5 ccm N bei 18° und 763 mm.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_2$ (132,11):		Gefunden:
C	45,42	45,43%
H	9,15	9,16 „
N	21,21	21,20 „ .

Die isomere α-Hydrazino-n-valeriansäure haben bereits W. Traube und Longinescu[1]) beschrieben.

[Benzal-α-hydrazino]-isovaleriansäure,



Schied sich beim Schütteln einer Lösung von 0,4 g der Hydrazinosäure (3 M-M.) in 80 ccm Wasser mit 0,5 g Benzaldehyd (4,7 g M-M.) als weißer Niederschlag aus. Er wurde

[1]) Ber. 29, 674 (1896).

nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (0,6 g) wurde aus viel heißem Ligroin (150 ccm) umkrystallisiert. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. Schmp. 121°.

0,1756 g gaben 19,6 ccm N bei 17° und 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220,14):		Gefunden:
N	12,73	12,81 % .

[Diacetyl-α-hydrazino]-isovaleriansäure,

$$(CH_3.CO)_2N_2H.CH\begin{cases}CH(CH_3)_2\\CO_2H\end{cases}.$$

5,3 g α-Hydrazinoisovaleriansäure (40 M-M.) wurden in einem Fraktionskölbchen mit 10,2 g Essigsäureanhydrid (100 M-M.) eine halbe Stande lang auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der entstandenen gelben Lösung wurde sodann die gebildete Essigsäure und das überschüssige Anhydrid im Vakuum abdestilliert und der feste, krystallinische Rückstand in 12 ccm warmem 95 prozent. Alkohol gelöst. Beim Erkalten fiel die Diacetylverbindung in weißen Krystallen aus. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 2 g, entsprechend 28,2 % der Theorie. Der Schmp. 205° blieb bei nochmaligem Umlösen aus Alkohol unverändert.

0,1633 g gaben 0,2991 g CO_2 und 0,1103 g H_2O.
0,1856 g gaben 21,2 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_9H_{16}O_4N_2$ (216,14):		Gefunden:
C	49,97	49,95 %
H	7,46	7,56 „
N	12,96	13,10 „ .

Bis-Diammoniumsalz der Hydrazinodimalonsäure,

$$NH_2.N\begin{cases}CH(CO_2H)_2.N_2H_4\\CH(CO_2H)_2.N_2H_4\end{cases}.$$

18,3 g Monobrommalonsäure (100 M-M.), die nach den Angaben von Conrad und Reinbach[1]) durch Bromierung von Malonsäure in ätherischer Lösung dargestellt war, wurden in

[1]) Ber. 35, 1816 (1902).

75 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit in eine Lösung von 15 g Hydrazinhydrat (300 M-M.) in 30 ccm absolutem Alkohol unter Eiskühlung tropfenweise eingetragen. Es trat lebhafte Reaktion ein; unter Gasentwicklung schied sich ein bräunlicher, zähflüssiger Sirup aus. Dieser wurde von der alkoholischen Mutterlauge getrennt, konnte aber auch bei längerem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure nicht zum Erstarren gebracht werden. Das Produkt wurde nunmehr in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure bis zur Kongopapierreaktion angesäuert; dabei schied sich das Bis-Diammoniumsalz der Hydrazinodimalonsäure als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Ausbeute 13 g, entsprechend 86,7 %, Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden prachtvolle, lange, schwach gelbliche Nadeln erhalten. Schmp. 209° unter Zersetzung.

I. 0,1896 g gaben 0,1664 g CO_2 und 0,0904 g H_2O.
0,1416 g gaben 34,9 ccm N bei 16° und 748 mm.
II. 0,2034 g gaben 0,1783 g CO_2 und 0,0998 g H_2O.
0,1618 g gaben 39,6 ccm N bei 18° 761 mm.

	Berechnet für $C_6H_{16}O_8N_6$ (300,19):	Gefunden: I.	II.
C	23,99	23,94	23,91 %
H	5,33	5,35	5,49 „
N	28,00	28,17	28,18 „ .

Hydrazinodimalonsäure. 3 g Diammoniumsalz (10 M-M.) wurden in 300 ccm Wasser gelöst, mit 4,24 g Benzaldehyd (40 M-M.) versetzt und unter Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Es schied sich ein gelber Körper aus, der aus reinem Benzaldazin bestand; seine Menge betrug 4 g (berechnet für 20 M-M. 4,16 g). Das Filtrat vom Benzaldazin wurde zur Entfernung von Spuren vorhandener Benzoesäure ausgeäthert und darauf im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft. Es blieb ein zähflüssiges Produkt zurück, das erst nach längerem Stehen im Vakuum fest wurde, aber an der Luft sofort wieder zerfloß. Die Substanz war in Wasser mit stark saurer Reaktion spielend löslich, in den übrigen Medien dagegen unlöslich; ein geeignetes Krystallisationsmittel konnte nicht gefunden werden. Es wurde darum von einer Analyse, auch in Anbetracht der stark hygroskopischen Eigenschaften, Abstand genommen.

Daß das erhaltene Produkt aber in der Tat aus Hydrazinodimalonsäure bestand, ging daraus hervor, daß dasselbe in konzentrierter wäßriger Lösung mit 2 Mol Hydrazinhydrat einen weißen, krystallinischen Niederschlag lieferte, der sich aus Wasser in schönen Nadeln umkrystallisieren ließ, genau bei der gleichen Temperatur (209°) schmolz, wie das ursprüngliche Diammoniumsalz und sich mit letzterem als in jeder Weise identisch erwies.

Eine wäßrige Lösung der freien Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und im Vakuum eingedunstet. Dabei hinterblieb das Ammoniumsalz als fester, farbloser Körper, der in Wasser sehr leicht löslich war. Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes gab mit Silbernitrat und Bariumchlorid weiße, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Hydrazino-phenyl-essigsäure, $NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

(Aus Hydrazinhydrat und Phenylbromessigsäure.)

Die Phenylbromessigsäure wurde nach den Angaben von Glaser und Radziszewski[1]) aus Mandelsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure folgendermaßen dargestellt:

60,8 g Mandelsäure (400 M-M.) wurden in einer Volhardschen Bombe mit 80 g = 45 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 2 Stunden lang auf 115—120° erhitzt. Der Inhalt der Bombe, der aus einem dicken, gelben Öl und einer wäßrigen Flüssigkeit bestand, wurde unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Dabei wurde das Öl fest; die weißlichgraue erstarrte Masse wurde abgesaugt, mehrere Male mit Eiswasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 71 g, entsprechend 82,5%. Man erhält ebenso gute Resultate, wenn man die Bombe statt 2 Stunden auf 115—120° 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die rohe Säure ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Andererseits kann man dieselbe leicht aus wenig Schwefelkohlenstoff oder aus viel Petroläther umkrystallisieren; aus einer Lösung von 5 g der rohen Säure in 100 ccm Petroläther schieden sich beim Abkühlen 4,5 g oder 90% in schönen, farblosen Prismen wieder ab.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 11, 142 (1868).

Zur Überführung in Hydrazinophenylessigsäure wurde eine Lösung von 21,5 g Phenylbromessigsäure (100 M-M.) in 65 ccm absolutem Alkohol in eine solche von 15 g Hydrazinhydrat (300 M-M.) in 30 ccm absolutem Alkohol eingegossen. Die anfangs klare Mischung wurde nach einigen Minuten unter starker Wärmeentwicklung trübe; alsdann schied sich ein weißer, dicker Niederschlag aus. Nach 12 stündigem Stehen wurde der aus Hydrazinbromid und Hydrazinophenylessigsäure bestehende Niederschlag abgesaugt, mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Dabei bleibt ein Teil der Säure als Diammoniumsalz neben Hydrazinbromid in der Mutterlauge gelöst und kann daraus am vorteilhaftesten durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur beginnenden Trübung gefällt werden. Die so erhaltene und auch die direkt ausgeschiedene Hydrazinosäure enthält immer noch Spuren von Brom, die aber meist durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser entfernt werden. Die Ausbeute betrug nach einmaliger Krystallisation 7 g, entsprechend 42,2% der Theorie. Die wäßrigen Mutterlaugen wurden vereinigt und so lange mit Benzaldehyd versetzt, bis keine Kondensation mehr stattfand. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in einer Reibschale mit überschüssiger verdünnter Natronlauge angerieben; hierbei ging die gebildete Benzalverbindung der Hydrazinosäure als Natriumsalz in Lösung, während alles vorhandene Benzaldazin ungelöst zurückblieb. Dieses wurde durch Absaugen von der alkalischen Lösung getrennt und aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure die Benzalverbindung wieder abgeschieden. Die Ausbeute an Benzalhydrazinophenylessigsäure betrug 11,5 g, entsprechend 7,5 g der Säure oder 45,3% der Theorie. Die Gesamtausbeute an Hydrazinosäure war somit 42,2% + 45,3% = 87,5%. Bei mehreren Versuchen schwankte die Ausbeute zwischen 85—88%.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; aus einer Lösung von 20 g in 450 ccm siedendem Wasser schieden sich beim Erkalten 14 g, d. h. 70% der angewandten Menge, in glänzenden, weißen Blättchen wieder aus. Schmp. 189 bis 190° unter Zersetzung.

I. 0,1441 g gaben 0,3061 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
0,1923 g gaben 28,8 ccm N bei 21° und 761 mm.
II. 0,1567 g gaben 0,3318 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.
0,2055 g gaben 30,7 ccm N bei 21° und 763 mm.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_2$ (166,1):	Gefunden: I.	II.
C	57,80	57,93	57,75 %
H	6,07	6,16	6,15 „
N	16,87	17,00	17,00 „ .

Hydrazinophenylessigsäure und die unten beschriebene Benzalverbindung wurden von uns noch auf anderem Wege (s. S. 276) dargestellt. Die verschiedenen Präparate waren miteinander völlig identisch.

[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure, $C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

4,98 g der Hydrazinosäure (30 M-M.) wurden in 300 ccm Wasser gelöst, 3,18 g Benzaldehyd (30 M-M.) hinzugefügt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 12 Stunden lang stehen gelassen. Es schied sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 7,5 g, also fast theoretisch. Das Rohprodukt wurde aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltenen feinen Nadeln schmolzen bei 150°.

0,2506 g gaben 24,0 ccm N bei 19° und 769 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13):	Gefunden:
N 11,03	11,10 % .

[o-Oxybenzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure, $HO.C_6H_4.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

Wurde analog der Benzalverbindung durch Schütteln einer wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit der entsprechenden Menge Salicylaldehyd als weißer Niederschlag erhalten und bildete, aus der siebenfachen Menge heißen Alkohols umkrystallisiert, feine, weiße Nädelchen vom Schmp. 153—154°.

0,2234 g gaben 20,3 ccm N bei 16° und 740 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,13):	Gefunden:
N 10,37	10,27 % .

[Dibenzoyl-hydrazino]-phenyl-essigsäure, $(C_6H_5.CO)_2.N_2H.CH(C_6H_5).CO_2H$.

4,98 g Hydrazinosäure (30 M-M.) wurden in einer Lösung von 4,8 g Ätznatron (120 M-M.) in 120 ccm Wasser gelöst und die alkalische Flüssigkeit mit 10,5 g Benzoylchlorid (75 M-M.) kräftig geschüttelt, wobei Wärmeentwicklung eintrat. Die Flüssigkeit wurde darauf allmählich nochmals mit der gleichen Menge Ätznatron in 120 ccm Wasser versetzt und so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert; es schied sich ein weißer, klebriger Körper ab, der, von der Flüssigkeit getrennt, nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator fest wurde. Um die beim Ansäuern mitabgeschiedene Benzoesäure zu entfernen, wurde das fein pulverisierte Produkt mit kaltem Äther ausgezogen, worin Benzoesäure leicht, die Dibenzoylverbindung dagegen sehr schwer löslich ist. Zum Umkrystallisieren ist heißer Eisessig besonders geeignet; 1 g Rohprodukt lieferte, in 2,5 ccm heißem Eisessig gelöst, beim Erklalten 0,8 g der reinen Verbindung. Schmp. 169,5—170°.

0,1800 g gaben 11,5 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4N_2$ (374.16):	Gefunden:
N 7,48	7,40 %.

Oxydation der Hydrazino-phenyl-essigsäure mit Eisenchlorid:

Bildung von Benzaldazin.

3,3 g Hydrazinophenylessigsäure (20 M-M.) wurden in 170 ccm warmem Wasser gelöst und die wieder erkaltete Flüssigkeit mit einer Lösung von 21,6 g wasserhaltigem Eisenchlorid (80 M-M. $FeCl_3 + 6H_2O$) in der doppelten Gewichtsmenge Wasser versetzt. Dabei schied sich sofort ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute: 2 g. Die Substanz erwies sich als identisch mit Benzaldazin. Das Rohprodukt schmolz zwischen 85—90°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 93°. Eine Mischung der Substanz mit auf anderem Wege dargestelltem

Benzaldazin zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Verbindung besaß auch alle übrigen Eigenschaften des Benzaldazins.

Das Filtrat vom Benzaldazin gab mit mehr Eisenchloridlösung keinen weiteren Niederschlag. Beim Schütteln mit Benzaldehyd dagegen fiel von neuem Benzaldazin aus. Die Flüssigkeit wurde nunmehr so lange mit Benzaldehyd versetzt, als noch Fällung eintrat, das so erhaltene Benzaldazin abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Seine Menge betrug 1,5 g.

Hydrazinophenylessigsäure liefert somit bei der Oxydation mit Eisenchlorid Benzaldazin und Hydrazinsalz, und zwar entstehen aus 2 Mol. der Hydrazinosäure 1 Mol. Benzaldazin und 1 Mol. Hydrazinsalz (vgl. dazu S. 265).

Berechnet für 2 Mol. Hydrazinophenylessigsäure:			Gefunden:
1 Mol. Benzaldazin:	Direkt abgeschieden	2,08	2,0 g
1 Mol. Benzaldazin:	Aus Filtrat und Benzaldehyd	2,08	1,5 g.

Chlor und Hydrazino-phenyl-essigsäure: Bildung von Phenylchloressigsäure, $C_6H_5.CHCl.CO_2H$.

4,98 g Hydrazinosäure (30 M-M.) wurden in 125 ccm 20-prozent. Salzsäure gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei schied sich unter Stickstoffentwicklung Phenylchloressigsäure als weißer, fester Körper aus. Er wurde abgesaugt, mehrere Male mit Eiswasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 3,2 g, entsprechend 62,6 %. Bei Anwendung kleinerer Mengen Salzsäure waren die Ausbeuten weit schlechter. Aus Ligroin umkrystallisiert, zeigte die Verbindung den in der Literatur angegebenen Schmp. 77°. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz nach dem Verfahren von Kekulé[1]) mehrere Stunden mit Wasser und überschüssigem Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt und das Filtrat vom Quecksilber nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

0,2507 g gaben 0,2091 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl$ (170,51):		Gefunden:
Cl	20,80	20,63 %.

[1]) Ann. Chem. Suppl. 1, 340 (1861).

Brom und Hydrazino-phenyl-essigsäure: Bildung von Phenylbromessigsäure, $C_6H_5.CHBr.CO_2H$.

4,98 g Hydrazinosäure (30 M-M.) wurden in 50 ccm 20-prozent. Bromwasserstoffsäure gelöst und zu der Lösung unter Eiskühlung so lange Brom zutropfen gelassen, bis die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt blieb. Das unter Stickstoffentwicklung ausgeschiedene feste Produkt wurde abgesaugt, gut mit Eiswasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten wurden 3,9 g oder 60,5 % der Theorie. Aus Petroläther krystallisierte die Substanz in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 83–84°; auch die Mischung einer Probe mit auf anderem Wege dargestellter Phenylbromessigsäure schmolz bei der gleichen Temperatur. Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0,3597 g gaben 0,3146 g AgBr (nach Kekulé).

Berechnet für $C_8H_7O_2Br$ (214,97):		Gefunden:
Br	37,18	37,22 %.

Salpetrige Säure und Hydrazino-phenyl-essigsäure: Bildung von Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$.

Eine Lösung von 4,98 g Hydrazinophenylessigsäure (30 M-M.) in 50 ccm 10 prozent. Schwefelsäure wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 4,14 g Natriumnitrit (60 M-M.) in 50 ccm Wasser versetzt. Jeder einfallende Tropfen rief eine heftige Gasentwicklung hervor. Nach einiger Zeit schied sich eine geringe Menge eines gelben Öls ab, das nach Beendigung der Reaktion von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt wurde; dieses Nebenprodukt wurde nicht näher untersucht. Die wäßrige Flüssigkeit wurde nunmehr wiederholt ausgeäthert und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb die gebildete Mandelsäure als feste, weiße Masse zurück; ihre Menge betrug 2 g, entsprechend 43,9 %. Schmp. 115°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 118°; auch der Mischschmelzpunkt mit käuflicher Mandelsäure lag bei 118°.

0,1698 g gaben 0,3940 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_3$ (152,06):		Gefunden:
C	63,14	63,28 %
H	5,30	5,40 „ .

Salzsaurer Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester, $HCl, NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

8,3 g Hydrazinophenylessigsäure (50 M-M.) wurden mit einer Mischung von 45 ccm absolut-alkoholischer Salzsäure und 45 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Die Hauptmenge des Alkohols wurde darauf im Vakuum bei 30—40° abdestilliert und der Rest sowie die überschüssige Salzsäure durch Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk entfernt. Dabei hinterblieb salzsaurer Hydrazinophenylessigsäureäthylester als krystallinische, weiße Masse in berechneter Menge. Der Körper läßt sich aus wenig warmem absolutem Alkohol umkrystallisieren; aus einer Lösung von 2,2 g des salzsauren Esters in 5 ccm siedendem absolutem Alkohol fielen beim Erkalten 1,5 g, entsprechend 68,2%, in feinen Nadeln wieder aus. Vorteilhafter wird die Substanz zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und mit viel Äther ausgefällt; aus einer Lösung von 1,2 g in 3,5 ccm absolutem Alkohol wurden so durch Fällung mit Äther 1,1 g oder 91,7% zurückerhalten. Die reine Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 138°.

0,2434 g gaben 26,3 ccm N bei 19° und 755 mm.
0,1821 g gaben 0,1138 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ (230,60):		Gefunden:
N	12,15	12,28%
Cl	15,38	15,46 „ .

Verseifung. 1,15 g salzsaurer Ester (5 M-M.) wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,84 g Ätzkali (15 M-M.) in 10 ccm Wasser eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die gebildete Hydrazinophenylessigsäure durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Ausbeute: 0,7 g, entsprechend 84,3%. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildete die Substanz schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 189—190°.

Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester, $NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

Eine Lösung von 2,3 g des salzsauren Esters (10 M-M.) in 46 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer kalten Lösung

von 0,23 g Natrium (10 M-M.) in 10 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die Mischung trübte sich sofort und beim Verdünnen mit Äther fiel das gebildete Chlornatrium aus. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsiccator eingedunstet. Nach der Entfernung des Alkohols und Äthers hinterblieb der freie Äthylester als gelbes, in Wasser unlösliches Öl, das sich beim Aufbewahren unter Gasentwicklung zersetzte. Auch beim Versuch, das Öl im Vakuum zu destillieren, fand Zersetzung statt.

Die ätherische Lösung des frisch dargestellten freien Esters wurde mit trocknem Salzsäuregas gesättigt; der so erhaltene weiße, krystallinische Niederschlag schmolz bei 138° und erwies sich hierdurch und durch die Analyse als salzsaurer Hydrazinophenylessigsäureäthylester.

0,1442 g gaben 0,0899 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$ (230,60):		Gefunden:
Cl	15,38	15,43 %.

Salzsaurer Hydrazino-phenyl-essigsäure-methylester, $HCl, NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2CH_3$.

4,98 g Hydrazinophenylessigsäure (30 M-M.) wurden mit einer Mischung von 25 ccm gesättigter absolut-methylalkoholischer Salzsäure und 25 ccm absolutem Methylalkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht und der gebildete salzsaure Methylester, wie auf S. 291 beim salzsauren Äthylester näher beschrieben wurde, isoliert. Die Substanz ist in Wasser und Methylalkohol leicht löslich und wurde zur Analyse durch Umfällung ihrer Lösung in absolutem Methylalkohol mittels Äther gereinigt. Schmp. 148—148,5°.

0,2149 g gaben 24,6 ccm N bei 19° und 757 mm.
0,1801 g gaben 0,1202 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2N_2Cl$ (216,58):		Gefunden:
N	12,93	13,05 %
Cl	16,37	16,51 „.

Hydrazino-phenyl-essigsäure-methylester, $NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2CH_3$.

2,16 g salzsaurer Methylester (10 M-M.) wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm gesättigter Pottaschelösung ge-

schüttelt. Der ölig abgeschiedene Ester wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende gelbe, esterartig riechende Öl war unlöslich in Wasser, aber auch in Äther nicht mehr völlig löslich. Da bei einem Versuche, den Ester durch Destillation im Vakuum zu reinigen, Zersetzung eintrat, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen.

0,2490 g gaben 26,8 ccm N bei 13° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$ (180,12):		Gefunden:
N	15,56	12,32 %.

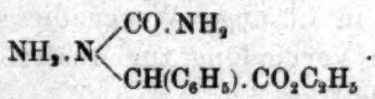
[o-Oxybenzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester, $HO.C_6H_4.CH{:}N.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

Ein Lösung von 2,3 g des salzsauren Äthylesters (10 M-M.) in 100 ccm Wasser wurde mit 1,22 g Salicylaldehyd (10 M-M.) geschüttelt. Nach 12 stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene blaßgelbe Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildete feine, gelbliche Nadeln und verschmierte bei längerem Aufbewahren. Schmp. 107°.

0,2322 g gaben 19,5 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298,16):		Gefunden:
N	9,40	9,45 %.

[Carbonamid-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester,



1,15 g salzsaurer Hydrazinophenylessigsäureäthylester (5 M-M.) wurden in 5 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 0,405 g cyansaurem Kalium (5 M-M.) in wenig Wasser hinzugegeben. Nach wenigen Minuten trübte sich die Mischung zunächst, darauf schied sich ein fast farbloses Öl aus, das nach längerem Stehen und beim Reiben erstarrte. Aus 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz kleine, weiße Krystalle vom Schmp. 102,5—103°.

0,2110 g gaben 33,3 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_3$ (237,14):		Gefunden:
N	17,72	17,89 %.

Salzsaurer [Carbonamid-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester,

$$HCl, NH_2.N\begin{cases}CO.NH_2\\ CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Carbonamidhydrazinophenylessigsäureäthylester wurde in absolutem Alkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich das Chlorhydrat als weißer, krystallinischer Niederschlag abschied; durch Zusatz von Äther wurde die Fällung noch vervollständigt. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und beinahe unlöslich in Äther. Schmp. 153°.

0,1374 g gaben 0,0715 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3N_2Cl$ (273,62):		Gefunden:
Cl	12,96	12,87 %.

[o-Oxybenzal-carbonamid-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester,

$$HO.C_6H_4.CH{:}N.N\begin{cases}CO.NH_2\\ CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Scheidet sich bei 12 stündigem Stehen und öfterem Umschütteln einer wäßrigen Lösung des obigen salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Salicylaldehyd in weißen Nadeln ab. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Äther; beim Erwärmen mit Alkohol geht sie unter teilweiser Zersetzung in Lösung. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit wurde die Verbindung zur Analyse nicht umkrystallisiert. Schmp. 149,5°.

0,1641 g gaben 17,2 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N_3$ (347,18):		Gefunden:
N	12,11	11,78 %.

[Carbonamid-hydrazino]-phenylessigsäure-methylester,

$$NH_2.N\begin{cases}CO.NH_2\\ CH(C_6H_5).CO_2CH_3\end{cases}.$$

2,16 g salzsaurer Hydrazinophenylessigsäuremethylester (10 M-M.) wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung

von 0,81 g cyansaurem Kalium (10 M-M.) in wenig Wasser vermischt. Das zunächst entstehende Öl erstarrte in ungefähr 20 Minuten zu einem festen, weißen Körper. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol. Die Substanz wurde aus 50prozent. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 141°.

0,2526 g gaben 42,1 ccm N bei 14° und 740 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N_3$ (223,13):		Gefunden:
N	18,84	18,99 %.

Ob die Verbindung, entsprechend obiger Formel und gleich dem zugehörigen Äthylester, den Carbonamidrest in der Tat an den Iminostickstoff gebunden enthält, wurde nicht näher untersucht.

Bromwasserstoffsaurer Hydrazino-phenyl-essigsäureäthylester, $HBr, NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

8,3 g Hydrazinophenylessigsäure (50 M-M.) wurden mit einer Mischung von 50 ccm absolut-alkoholischer Bromwasserstoffsäure und 50 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht und die alkoholische Lösung im Vakuum eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand war leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther. Das Salz wurde durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt. Schmp. 142,5°.

0,2013 g gaben 0,1375 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2N_2Br$ (275,06):		Gefunden:
Br	28,99	29,07 %.

Chlor und salzsaurer Hydrazino-phenyl-essigsäureäthylester:
Bildung von Phenylchloressigsäureäthylester, $C_6H_5.CHCl.CO_2C_2H_5$.

Versuch I. 4,6 g salzsaurer Ester (20 M-M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei schied sich unter Gasentwicklung ein gelbes Öl aus. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 11 mm Druck ging die Hauptmenge bei 128,5° als schwach gelbes Öl über; für reinen

Phenylchloressigester wurde von Wheeler[1]) unter 17—18 mm ein Siedepunkt von 142° gefunden. Ausbeute: 2,5 g, entsprechend 63,0%.

0,2074 g gaben 0,0951 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,55):		Gefunden:
Cl	17,86	11,35%.

Da bei der Analyse des erhaltenen Produktes nur ca. $^2/_3$ der für Phenylchloressigester berechneten Menge Chlor gefunden wurde, wurde bei einem zweiten Versuche die Reaktion statt in wäßriger in salzsaurer Lösung ausgeführt.

Versuch II. 2,3 g salzsaurer Ester (10 M-M.) wurde in 21 ccm 20 prozent. Salzsäure gelöst und im übrigen genau so verfahren wie bei Versuch I. Unter 13 mm Druck ging das erhaltene Öl bei 129° über. Die Ausbeute betrug 1,75 g, entsprechend 88,1%.

I. 0,1818 g gaben 0,1076 g AgCl (nach Carius).
II. 0,2540 g gaben 0,1504 g AgCl (nach Carius).
III. 0,2483 g gaben 0,1473 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,55):		Gefunden: I.	II.	III.
Cl	17,86	14,63	14,62	14,67%.

Auch der so gewonnene Phenylchloressigester war also noch nicht ganz rein; wie der folgende Versuch zeigt, führte aber auch die Anwendung von konzentrierter Salzsäure zu keinem besseren Ergebnis.

Versuch III. 2,3 g des salzsauren Esters wurden in 90 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure gelöst und mit Chlor unter Eiskühlung behandelt. Nach beendigter Reaktion wurde das überschüssige Chlor durch Hindurchleiten eines Luftstromes entfernt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und der gebildete Phenylchloressigester mit Äther aufgenommen. Beim Destillieren im Vakuum unter 15 mm Druck ging die Hauptmenge des Esters bei 132—133° über. Ausbeute: 1,2 g oder 60,5%.

0,2262 g gaben 0,1292 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,55):		Gefunden:
Cl	17,86	14,13%.

[1]) Amer. Chem. Journ. 26, 352 (1901).

[Nitroso-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester, $NH_2.N(NO).CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

Eine Lösung von 11,5 g salzsaurem Hydrazinophenylessigsäureäthylester (50 M-M.) in 35 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5,2 g Natriumnitrit (75 M-M.) versetzt, die Mischung mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert und eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Dabei fiel der Nitrosoester als dicker, weißer Krystallbrei aus. Dieser wurde abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 9 g oder 80,7 %. Die Substanz ist in Wasser beinahe unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther und läßt sich am besten aus viel heißem Petroläther umkrystallisieren; man erhält so feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 59°. Die Verbindung zeigt in wäßrig-alkoholischer Lösung sehr schön die allgemeine Reaktion der Nitrosoderivate primärer Hydrazine: Violettfärbung mit Eisenchlorid.[1])

Reiner und in besserer Ausbeute wird der Nitrosoester erhalten, wenn man die Reaktion ohne den beschleunigend wirkenden Zusatz von Eisessig folgendermaßen ausführt: 18,4 g salzsaurer Ester (80 M-M.) wurden in 30 ccm Wasser gelöst, unter Eiskühlung eine Lösung von 8,3 g Natriumnitrit (120 M-M.) hinzugefügt und die Mischung 8 Stunden lang sich selbst überlassen. Die Ausbeute an rein weißem Nitrosoester betrug 17 g, entsprechend 95,3 %.

0,1684 g gaben 0,3318 g CO_2 und 0,0894 g H_2O.
0,1583 g gaben 26,7 ccm N bei 20° und 743 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N_3$ (223,13):		Gefunden:
C	53,78	53,74 %
H	5,87	5,94 „
N	18,84	18,77 „ .

Salpetrige Säure und [Nitroso-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester: Bildung von Mandelsäureäthylester, $C_6H_5.CH(OH).CO_2C_2H_5$.

Fügt man zu einer Suspension des Nitrosoesters in Wasser Natriumnitritlösung und verdünnte Schwefelsäure hinzu, so

[1]) Vgl. Thiele, Ann. Chem. 376, 247 (1910).

verwandelt sich die feste Substanz unter Gasentwicklung in ein gelbes Öl. Nimmt man dieses sofort mit Äther auf, so erhält man eine gelbe ätherische Lösung, die mit Jod schwache Gasentwicklung zeigt: Anwesenheit von Phenyldiazoessigester.[1]) Läßt man dagegen die Mischung vor dem Ausäthern kurze Zeit stehen, so lassen sich nur mehr Zersetzungsprodukte des offenbar zunächst entstehenden Diazoesters isolieren.

2,23 g fein gepulverter Nitrosoester (10 M-M.) wurden in 50 ccm Wasser suspendiert, eine Lösung von 1,38 g Natriumnitrit (20 M-M.) in 10 ccm Wasser hinzugefügt und dann unter Eiskühlung 5 ccm 30 prozent. Schwefelsäure langsam zufließen gelassen. Die Mischung wurde 4—5 Stunden lang bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen gelassen. Das gebildete Öl wurde nunmehr mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum fraktioniert. Unter 12 mm Druck ging die Hauptmenge des Öles konstant bei 136° über. Das farblose Destillat von angenehm aromatischem Geruch erwies sich als stickstofffrei und war durch Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringen. Bei der Analyse wurde bedeutend weniger Kohlenstoff erhalten, als sich für den erwarteten Mandelsäureäthylester berechnet.

0,2706 g gaben 0,6180 g CO_2 und 0,1598 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$ (180,1):		Gefunden:
C	66,63	62,31 %
H	6,71	6,61 „ .

Zum Vergleich wurde reiner Mandelsäureäthylester durch Kochen von Mandelsäure mit 10 prozent. alkoholischer Schwefelsäure dargestellt; der so bereitete Ester ging unter 15 mm Druck bei 141° über. Daß das aus dem Nitrosoester und salpetriger Säure gebildete Öl in der Tat Mandelsäureester enthielt, wurde durch Verseifung desselben mit alkoholischem Kali ermittelt; hierbei entstand eine in Wasser leicht lösliche, feste Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 118° schmolz und auch alle übrigen Eigenschaften der Mandelsäure besaß. Weitere Versuche, den bei obiger Reaktion zunächst entstehenden Diazoester zu isolieren — durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf den Nitrosoester in alkoholischer Lösung usw. —, blieben ohne Erfolg.

[1]) Curtius u. Müller, Ber. 37, 1266 (1904).

Auch bei direkter Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure auf den salzsauren Ester wurde ein gelbes aromatisch riechendes Öl erhalten, in dem gleichfalls die Anwesenheit von Mandelsäureester nachgewiesen werden konnte.

4,6 g salzsaurer Hydrazinophenylessigsäureäthylester (20 M-M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 3,45 g Natriumnitrit (50 M-M.) in 50 ccm Wasser und sodann 3 g Eisessig (50 M-M.) hinzugegeben. Nach 5 stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene gelbe Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt 130° unter 12 mm Druck. Ausbeute 2 g. Die Substanz enthielt Spuren von Chlor.

0,1561 g gaben 0,0010 g AgCl (nach Carius), entspr. 0,15% Cl.

Durch Verseifung des Öles mit alkoholischem Kali wurde auch hier Mandelsäure erhalten. Schmp. 118° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol; eine Mischung der Säure mit reiner Mandelsäure schmolz gleichfalls bei 118°.

Umwandlung des [Nitroso-hydrazino]-phenyl-essigester in Amino-phenyl-essigester, $NH_2.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

1,12 g Nitrosoester (5 M-M.) wurden in einem Fraktionskölbchen in einem Bade von Paraffinöl langsam erhitzt. Bei 110° trat Gasentwicklung ein; das entweichende Gas brachte einen in das Ansatzrohr des Kölbchens eingeführten glimmenden Span zu lebhafter Entflammung und erwies sich hierdurch als Stickoxydul. Nachdem die Gasentwicklung zu Ende war, wurde der flüssige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 21 mm Druck ging derselbe bei 141° als farbloses Öl so gut wie vollständig über. Ausbeute 0,8 g, entsprechend 89,4%.

0,3681 g gaben 25,0 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$ (179,11):		Gefunden:
N	7,82	7,65 %.

Zur Identifizierung des Aminophenylessigesters wurde derselbe in das bereits von Andreas Kossel[1]) dargestellte

[1]) Ber. 24, 4146 (1891).

Chlorhydrat übergeführt, das sich aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas als weißer, krystallinischer Niederschlag abschied und, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne Nädelchen bildete vom angegebenen Schmp. 197°. Auch der freie Ester wurde bereits von Kossel beschrieben, der denselben aus obigem Salz durch Zerlegung mit Kalilauge gewann und den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck zu 257° bestimmte.

Umwandlung des [Nitroso-hydrazino]-phenyl-essigester in Azido-phenyl-essigester, $N_3.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

4,46 g Nitrosoester (20 M.M.) wurden mit 44 ccm 10 prozentiger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert und das übergehende farblose Öl dem Destillat mittels Äther entzogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat ward der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 12 mm Druck ging konstant bei 141° ein farbloses Öl über, das bei der Analyse auf Azidophenylessigester stimmende Zahlen lieferte.

I. 0,1560 g gaben 27,9 ccm N bei 18° und 752 mm.
II. 0,2304 g gaben 41,0 ccm N bei 18° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205,12):	Gefunden: I.	II.
N	20,49	20,35	20,36 %.

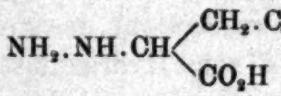
Azidophenylessigester haben Forster und Müller[1]) auf anderem Wege, durch Umsetzung von Natriumazid mit Phenylchloressigester, gewonnen; sie fanden unter 0,09 mm Druck einen Siedepunkt von 93°.

[1]) Journ. Chem. Soc. 97, 138 (1910).

III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α- und β-Brom-β-phenylpropionsäure.

[Bearbeitet von **Herbert Berger.**[1])]

α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure,



Als Ausgangsmaterial diente α-Brom-β-phenylpropionsäure, die auf folgendem Wege erhalten wurde: Benzylmalonester, der mit wesentlich besserer Ausbeute — 88% gegen 55% nach dem alten Verfahren[2]) — nach der neuen Vorschrift von Leuchs[3]) aus Natriummalonester und Benzylchlorid dargestellt ward, wurde durch Erhitzen mit Kalilauge zu Benzylmalonsäure verseift. Die Verseifung nach den Angaben von E. Fischer[4]) (2,2 Mol. Kali auf 1 Mol. Ester) erfolgt nur schwierig unter stundenlangem Rühren. Wie wir fanden, kann man den Prozeß außerordentlich beschleunigen, wenn man auf 1 Mol. Ester 5 Mol. Kali anwendet; nach wenigen Minuten tritt dann beim Umschütteln die Verseifung ein, und die Mischung des Esters mit der Lauge wird homogen. Die Benzylmalonsäure wurde darauf in ätherischer Lösung nach E. Fischer[5]) bromiert und aus der so erhaltenen Benzylbrommalonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd bei 125 bis 130° α-Brom-β-phenylpropionsäure als gelbes, dickflüssiges Öl gewonnen.

Zur Überführung in α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure werden 54,99 g β-Phenyl-α-brompropionsäure (240 M-M.) in der doppelten Menge (110 g) absolutem Alkohol gelöst und allmählich in eine Lösung von 36 g Hydrazinhydrat (720 M-M.) in 144 g absoluten Alkohol eingetragen, wobei schwache Er-

[1]) Herbert Berger, „Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α- und β-Brom-β-phenylpropionsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1912. Druck von Klohe und Silber.

[2]) Conrad, Ann. Chem. **204**, 174 (1880).

[3]) Ber. **44**, 1509 (1911).

[4]) Vgl. E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 8. Aufl., S. 45. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1908.

[5]) Ber. **37**, 3062 (1904).

wärmung eintritt. Um die Reaktion zu beendigen, wird die Mischung noch $1^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich ein Gemenge von Hydrazinosäure und Hydrazinbromid aus, das nach längerem Stehen in Eis abgesaugt, gut mit absolutem Alkohol gewaschen und aus ungefähr der dreißigfachen Menge kochenden Wassers umkrystallisiert wird. Das Gewicht des vorher gut im Vakuum getrockneten Gemisches von Hydrazinosäure und Hydrazinbromid betrug 49,0 g; aus diesem ließen sich durch das Umkrystallisieren 11,1 g α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure in glänzenden Blättchen gewinnen. Durch vorsichtiges Ansäuern der Mutterlauge wurden noch weitere Mengen Hydrazinosäure erhalten; es schieden sich so auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion noch 6,2 g reine Hydrazinosäure ab, so daß also im ganzen eine Ausbeute von 17,3 g, entsprechend 40 %, erreicht ward.

α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure bildet schöne, glänzende Blättchen, die in Alkohol und Äther unlöslich und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind; 1 Teil Säure braucht 31 Teile kochendes Wasser zur Lösung. Nach W. Traube und Longinescu[1]), die die gleiche Verbindung auf anderem Wege dargestellt und Hydrazinobenzylessigsäure genannt haben, ist die Substanz in Wasser leicht löslich, während die sonstigen Eigenschaften vollständig übereinstimmen. So schmilzt obige Säure bei 196° mit darauffolgender Zersetzung bis 201°; Traube und Longinescu fanden ebenfalls 196°.

Die aus heißem Wasser nochmals umkrystallisierte Hydrazinosäure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2036 g gaben 0,4474 g CO_2 und 0,1233 g H_2O.
0,1522 g gaben 20,9 ccm N bei 19° und 756 mm.

II. 0,2039 g gaben 0,4498 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.
0,1498 g gaben 21,2 ccm N bei 20° und 743,5 mm.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$ (180,11):	Gefunden: I.	II.
C	59,96	59,93	60,13 %
H	6,71	6,77	6,61 „
N	15,55	15,63	15,75 „ .

[1]) Ber. 29, 675 (1896).

Titration. Eine abgewogene Menge Hydrazinosäure wird in einem Becherglas unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung in destilliertem Wasser suspendiert. Nun läßt man so lange $^1/_{10}$ n-Kalilauge hinzufließen, bis die Hydrazinosäure sich gelöst hat und die Lösung deutlich rot gefärbt ist. Damit völlige Lösung eintritt, muß man dabei fortwährend mit einem Glasstab umrühren, da die Hydrazinosäure von Wasser nur schwer benetzt wird. Dann wird die alkalische Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert.

I. 0,3609 g wurden in 21,0 ccm $^1/_{10}$ n-KOH gelöst und mit 0,9 ccm $^1/_{10}$ n-HCl zurücktitriert. Verbrauch an $^1/_{10}$ n-KOH: 20,1 ccm; berechnet 20,04 ccm.

II. 0,2019 g wurden in 12,0 ccm $^1/_{10}$ n-KOH gelöst und mit 0,7 ccm $^1/_{10}$ n-HCl zurücktitriert. Verbrauch an $^1/_{10}$ n-KOH: 11,3 ccm; berechnet 11,21 ccm.

Salzsaures Salz. Hinterbleibt beim völligen Eindunsten einer Lösung von α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure in überschüssiger verdünnter Salzsäure im Vakuum über Kali und Schwefelsäure als weißer Rückstand. Das Salz ward zur Analyse bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

I. 0,1778 g gaben 0,1184 g AgCl.
II. 0,2295 g gaben 0,1511 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$, HCl (216,58):		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	16,38	16,40	16,29 %.

Ammoniumsalz. Die Hydrazinosäure wurde mit konzentriertem Ammoniak im Überschuß versetzt, wobei Lösung eintrat. Nach dem Eindampfen im Vakuum blieb ein weißer Körper zurück, der aber mit Natronlauge kein Ammoniak mehr entwickelte. Es scheint also, daß das Ammoniumsalz nur in wäßriger Lösung beständig ist.

Verhalten der α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure beim Kochen mit verdünnter Salzsäure.

0,9 g Hydrazinosäure (5 M-M.) wurden in einem Schliffkolben mit 8 Teilen 10 prozent. Salzsäure übergossen und am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht. Die mit Wasser stark

verdünnte Lösung ward mit Benzaldehyd geschüttelt, die gebildete Benzal-α-hydrazino-β-phenylpropionsäure abfiltriert und nach dem Trocknen im Vakuum gewogen. Ausbeute 1,12 g. Schmp. 154—158°. Die Benzalverbindung war in verdünntem Alkali völlig löslich, ein Zeichen, daß kein anderes Produkt entstanden war, was auch aus der erhaltenen Menge hervorgeht, die fast der theoretisch geforderten Menge 1,34 g (5 M-M.) entspricht.

[Benzal-α-hydrazino]-β-phenyl-propionsäure,

$$C_6H_5.CH{:}N.NH.CH\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CO_2H\end{cases}.$$

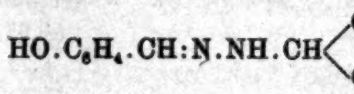
Eine Lösung von 1,8 g α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure (10 M-M.) in ca. 200 ccm Wasser wird in einer dickwandigen Flasche mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt, die man durch heftiges Schütteln sofort durch die ganze Flüssigkeit verteilt, weil sonst das entstehende Produkt leicht schmierig ausfällt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Benzalverbindung als weißer, flockiger Körper ab, der sich bei weiterem Schütteln zusammenballt. Man fügt nun von neuem Benzaldehyd zu, schüttelt wieder und setzt dies Verfahren so lange fort, bis der Inhalt der Flasche, auch nach längerem Stehen und Umschütteln, noch deutlich nach Benzaldehyd riecht. Durch Spuren von Mineralsäuren wird die Kondensation beschleunigt. Das abfiltrierte und getrocknete Rohprodukt wird aus ca. 12 ccm gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich sein Gewicht von 2,4 g auf 2 g vermindert, was einer Reinausbeute von 76,9% entspricht. Zersetzungspunkt 154°. W. Traube und Longinescu[1]), die auch diesen Körper bereits dargestellt haben, fanden 153°. In warmem Alkohol ist die Benzalverbindung leicht löslich; gegenüber Chloroform, Äther und Ligroin nimmt die Löslichkeit successive ab. In Wasser ist die Substanz unlöslich, desgleichen in Säuren. In verdünnten Alkalien ist sie dagegen löslich, hat also saure Eigenschaften.

I. 0,2080 g gaben 19,1 ccm N bei 17° und 760 mm.
II. 0,2046 g gaben 18,9 ccm N bei 17° und 756 mm.

[1]) Ber. 29, 675 (1896).

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,14):		Gefunden: I.	II.
N	10,45	10,61	10,61 % .

[o-Oxybenzal-α-hydrazino]-β-phenyl-propionsäure,

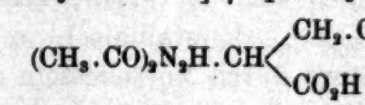


Wurde analog obiger Benzalverbindung aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd durch Kondensation in wäßriger Lösung erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, dagegen unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther. Schmp. 133—134° in Übereinstimmung mit W. Traube und Longinescu[1]), die auch diese Verbindung bereits beschrieben haben.

0,1462 g gaben 13,3 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284,15):		Gefunden:
N	9,86	10,20 % .

[Diacetyl-α-hydrazino]-β-phenyl-propionsäure,



5,4 g α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure (30 M-M.) werden in einem schrägliegenden Fraktionskolben, dessen Abflußrohr nach oben zeigt, mit 6,12 g Essigsäureanhydrid (60 M-M.) übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 10 Minuten tritt Lösung des Kolbeninhaltes ein, der zur Beendigung der Reaktion noch ca. ebenso lange weiter erhitzt wird und dann beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrt. Dem so erhaltenen Produkt wird die gebildete Essigsäure durch Erhitzen im Vakuum auf 60—65° entzogen und der gelbliche, krystallinische Rückstand aus 30 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 3,49 g, entsprechend 44,1 %. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in schönen, durchsichtigen Tafeln, die bei 190—191° schmelzen und in Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol auch beim Erwärmen schwerer löslich, in Ligroin und Äther dagegen unlöslich sind.

[1]) Ber. 29, 675 (1896).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

0,1978 g gaben 0,4277 g CO_2 und 0,1086 g H_2O.
0,2848 g gaben 26,8 ccm N bei 19° und 769 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (264,15):		Gefunden:
C	59,06	58,97 %
H	6,11	6,14 „
N	10,61	10,81 „ .

Hydrolyse. 1,32 g Diacetylverbindung (5 M-M.) wurden in einem Schliffkolben mit 8 Teilen (10,56 g) 10 prozent. Salzsäure übergossen und 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei Lösung eintrat. Nach 4 Stunden zeigte sich eine geringe Harzabscheidung, und die Lösung färbte sich schwach grünlich. Das gebildete Harz ward durch ein feuchtes Filter entfernt und das Filtrat im Vakuum bei 40—50° eingedampft. Der weiße, krystallinische Rückstand löste sich in wenig Wasser klar auf, ein Zeichen, daß die Diacetylverbindung vollkommen in salzsaure Hydrazinosäure und Essigsäure gespalten war. Beim Neutralisieren mit Sodalösung, bis Kongopapier nicht mehr blau gefärbt ward, schied sich der größte Teil der Hydrazinosäure, 0,62 g oder 68,9 %, krystallinisch aus; dem Filtrat wurde der Rest der Säure durch Ausschütteln mit Benzaldehyd entzogen. Die so erhaltene Benzalverbindung, 0,13 g, entspricht 9,7 % Hydrazinosäure; die gesamte Ausbeute betrug somit 78,6 %. Die Schmelzpunkte der Hydrazinosäure sowohl, wie ihrer Benzalverbindung wurden in Übereinstimmung mit den früher gefundenen Zahlen zu 196° bzw. 154° bestimmt. Zur weiteren Identifizierung wurde von der erhaltenen Hydrazinosäure nach vorherigem Umkrystallisieren aus Wasser noch eine Stickstoffbestimmung vorgenommen.

0,2027 g gaben 28 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_3H_{12}O_2N_2$ (180,11):		Gefunden:
N	15,55	15,51 % .

Um zu untersuchen, ob die Spaltung der Diacetylverbindung auch in kürzerer Zeit möglich sei, wurde bei einem zweiten Versuch unter Anwendung gleicher Mengen die salzsaure Lösung nur 2 Stunden lang gekocht. Auch so war die Diacetylverbindung vollständig gespalten, da der beim Verdampfen der Lösung im Vakuum erhaltene Rückstand in wenig

Wasser völlig löslich war. Aus dieser Lösung wurde alle Hydrazinosäure mittels Benzaldehyd als Benzalverbindung abgeschieden und letztere bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute 0,84 g gleich 62,7%.

[Dibenzoyl-α-hydrazino]-β-phenyl-propionsäure,

$$(C_6H_5.CO)_2N_2H.CH\begin{matrix}\diagup CH_2.C_6H_5\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$$

1,8 g α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure (10 M-M.) werden unter Zusatz von Natronlauge in Wasser gelöst und mit 3,5 g Benzoylchlorid (25 M-M.) geschüttelt, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung mit verdünnter Salzsäure fällt ein weißer Körper aus, der sich zu einem großen Klumpen zusammenballt, aber nicht vollständig fest, sondern teilweise ölig ist. Durch längeres Stehenlassen mit überschüssiger Säure und öfteres Zerdrücken mit einem Mörserpistill erstarrt das Produkt völlig. Es wird zerrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 3,73 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus 20 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so die Dibenzoylverbindung in schönen, rhombischen Nadeln, die bei 190—192° schmelzen und in Ligroin, Benzol, Äther und Wasser unlöslich sind. Ausbeute an reiner Substanz: 1,88 g oder 48,5%. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

0,2026 g gaben 0,5281 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.
0,2586 g gaben 17 ccm N bei 20° und 751,5 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_4N_2$ (388,18):		Gefunden:
C	71,10	71,19 %
H	5,19	5,21 „
N	7,22	7,39 „ .

Hydrolyse. 1,16 g Dibenzoylverbindung (3 M-M.) wurden mit der zehnfachen Menge 10 prozent. Salzsäure in einem Schliffkolben am Rückflußkühler gekocht. Lösung trat dabei nicht ein. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt filtriert und das Filtrat nach genügender Verdünnung mit Wasser auf vorhandene Hydrazinosäure mit Benzaldehyd

geprüft; es trat jedoch auch nach längerem Stehen nicht die mindeste Spur einer Kondensation ein.

Die abfiltrierte Dibenzoylverbindung wurde nun aufs neue mit der 40 fachen Menge 10 prozent. Salzsäure 14 Stunden lang gekocht. Beim Schütteln des Filtrats von der unveränderten Substanz mit Benzaldehyd schied sich nunmehr Benzal-α-hydrazino-β-phenylpropionsäure in weißen Flocken ab, die abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen wurden (0,08 g). Wie aus der Menge der Benzalverbindung hervorgeht, ist die Spaltung der Dibenzoylverbindung unter diesen Bedingungen sehr unvollkommen.

Die zurückgewonnene Dibenzoylverbindung (0,9 g) wurde darum mit 40 ccm 20 prozent. Salzsäure wiederum 14 Stunden lang gekocht, wobei fast alle angewandte Substanz in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich ein weißes Produkt ab, das aus einem Gemisch von Benzoesäure und unveränderter Dibenzoylverbindung bestand und durch Filtrieren von der salzsauren Flüssigkeit getrennt wurde. Aus dem salzsauren Filtrat wurden durch Ausschütteln mit Benzaldehyd 0,3 g Benzalverbindung gewonnen, so daß die Gesamtausbeute an Benzalverbindung 0,38 g, entsprechend 47,3%, betrug. Das aus der salzsauren Lösung beim Erkalten ausgeschiedene Produkt wog nach dem Trocknen im Vakuum 0,54 g und wurde zur Entfernung der vorhandenen Benzoesäure mit Äther extrahiert. Hierbei blieben 0,32 g unveränderte Dibenzoylverbindung zurück, während aus dem ätherischen Auszug durch Verdampfen des Äthers 0,16 g Benzoesäure erhalten wurden. Zur Reinigung wurde die braun gefärbte Benzoesäure in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Die so erhaltene, rein weiße Fällung besaß den erwarteten Schmp. 121°.

Salpetrige Säure und α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure:

Bildung von α-Oxy-β-phenyl-propionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$.

4,5 g Hydrazinosäure (25 M-M.) wurden in 37,5 ccm verdünnter Schwefelsäure mit einem Gehalt von 0,735 g H_2SO_4

(75 M-M.) gelöst und unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 3,45 g reinem Natriumnitrit (50 M-M.) in 37,5 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt. Unter starker Gasentwicklung schieden sich Spuren eines Öles aus, das wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Die durch Filtrieren durch ein feuchtes Filter von Öl befreite Lösung wurde in einem Kempfschen Extraktionsapparat mehrere Stunden lang erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Dabei blieb α-Oxy-β-phenylpropionsäure als gelbes Öl (ca. 2,2 g) zurück, das beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator völlig erstarrte. Das schwach gelbe Produkt ward aus Benzol umkrystallisiert, das besonders geeignet ist, Spuren öliger Verunreinigungen zu entfernen. Ein Teil der so erhaltenen kleinen, sternförmigen Krystalle gab beim Umlösen aus wenig Wasser eben solche kleine, farblose Prismen, wie sie E. Fischer und Zemplén[1]) beschreiben, nach deren Angaben zur weiteren Identifizierung eine kleine Menge α-Oxy-β-phenylpropionsäure aus α-Brom-β-phenylpropionsäure vergleichsweise bereitet wurde. Sowohl die aus Benzol als auch die aus Wasser erhaltenen Krystalle schmolzen, gleich der nach E. Fischer und Zemplén dargestellten Substanz, bei 97—98°.

Für die Analyse diente das aus Benzol umkrystallisierte und im Vakuum getrocknete Produkt.

0,1621 g gaben 0,3857 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$ (166,08):		Gefunden:
C	65,03	64,90 %
H	6,07	6,01 „

Salzsaurer α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure-äthylester,

$$HCl, NH_2.NH.CH\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

72 g absoluter Alkohol werden in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols verdünnt, 14,4 g α-Hydrazino-β-phenylpropion-

[1]) Ber. 42, 4891 (1909).

säure (80 M-M.) hinzugefügt und die Mischung im Schliffkolben auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nachdem alles gelöst, wird noch ca. 10 Minuten lang weiter erhitzt. Dann wird die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum aus dem Wasserbade abdestilliert und die letzten Reste der Salzsäure und des Alkohols durch längeres Stehenlassen über Kali und Schwefelsäure im Vakuumexsiccator entfernt. Die so erhaltenen glänzenden Blättchen des salzsauren Esters wurden für die meisten Reaktionen ohne weitere Reinigung verwandt. Die Ausbeute betrug 19,23 g, entsprechend 98,3% der Theorie.

Zur Analyse wurde ein Teil des Rohproduktes (3,11 g) aus heißem absolutem Alkohol (5 ccm) umkrystallisiert. Schmp. 125°. Die reine Verbindung ist in Wasser spielend löslich, weniger leicht in Alkohol, gar nicht in Ligroin, Benzol und Äther.

0,2004 g gaben 20,4 ccm N bei 19° und 757 mm.
0,1886 g gaben 0,1111 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$ (244,62):		Gefunden:
N	11,46	11,60%
Cl	14,49	14,56 „ .

Bromwasserstoffsaurer α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure-äthylester,

$$HBr, NH_2.NH.CH\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Die erforderliche alkoholische Bromwasserstoffsäure stellt man sich am bequemsten folgendermaßen her: In einem Waschfläschchen, das während des Versuches durch ein Wasserbad schwach erwärmt wird, befindet sich das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge Brom 7,18 g (90 M-M.), das durch einen hindurchgeleiteten trockenen Wasserstoffstrom in Dampfform mitgeführt wird. Das Gemisch von Bromdampf und Wasserstoff tritt in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas ein, das platinierten Asbest enthält, der durch ein kleines Flämmchen von außen schwach erwärmt wird. Um Spuren von etwa noch beigemengtem Brom zurückzuhalten, läßt man den gebildeten Bromwasserstoff über roten Phosphor streichen, der sich in lockerer Schicht in einer Röhre befindet, und leitet dann das Gas in 48 ccm eisgekühlten absoluten Alkohol ein.

Man löst nunmehr 5,4 g α-Hydrazino-β-phenylpropionsäure (30 M-M.) in obiger alkoholischer Bromwasserstoffsäure im Schliffkolben unter Kochen am Rückflußkühler auf. Zur Beendigung der Reaktion wird die erhaltene Lösung noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt und dann der überschüssige Alkohol und Bromwasserstoff durch Verdunsten im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali entfernt. Dabei hinterbleibt der bromwasserstoffsaure Ester in glänzenden, schwach bräunlich gefärbten Blättchen, die bei 118—120° schmelzen. Ausbeute: 8,5 g, entsprechend 98,0% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol, in dem der bromwasserstoffsaure Ester mäßig löslich ist, wurden schneeweiße Blättchen erhalten, die bei 123—125° schmolzen. Diese waren in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger leicht löslich und in Ligroin, Benzol und Äther unlöslich. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1495 g gaben 13,5 ccm N bei 20° und 733 mm.
0,1515 g gaben 0,0980 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{17}O_2N_2Br$ (289,08):		Gefunden:
N	9,69	9,91 %
Br	27,64	27,53 „

Brom und bromwasserstoffsaurer α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure-äthylester: Bildung von α-Brom-β-phenyl-propionsäure-äthylester, $C_6H_5.CH_2.CHBr.CO_2C_2H_5$.

2,89 g bromwasserstoffsaurer Ester (10 M-M.) werden in 50 ccm 48 prozent. Bromwasserstoffsäure (Siedep. 126°) suspendiert. Unter Kühlung mit Eis läßt man zu der Flüssigkeit Brom zutropfen, wobei starke Gasentwicklung auftritt. Mit dem Zusatz von Brom wird so lange fortgefahren, bis die Reaktionsflüssigkeit dunkelrotbraun gefärbt erscheint. Am Boden des Gefäßes scheidet sich dabei ein dunkles Öl ab, das im wesentlichen aus α-Brom-β-phenylpropionsäureäthylester besteht. Um die Hauptmenge des überschüssigen Broms zu entfernen, saugt man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, bis diese hellgelb erscheint, und äthert dann die mit Wasser verdünnte saure Lösung aus. Die noch braun gefärbte ätherische Lösung wäscht man zunächst zur Entfernung des Brom-

wasserstoffs mit Wasser und dann zur Wegnahme des Broms mit wäßriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung. Nach erneutem Waschen mit Wasser wird endlich die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Vakuum destilliert wird. Unter 13 mm Druck begann der Ester bei 150° zu sieden und ging bei 154° konstant über als farbloses, leicht bewegliches Öl, das bei einer nochmaligen Destillation unter 14—15 mm Druck den Siedep. 169° zeigte. Bei der Analyse wurden durchschnittlich 0,5% Brom zu wenig gefunden.

I. 0,2038 g gaben 0,1474 g AgBr (nach Carius).
II. 0,2031 g gaben 0,1463 g AgBr (nach Carius).

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$ (257,02):	Gefunden: I.	II.
Br	31,19	30,77	30,66 %.

α-Brom-β-phenyl-propionsäure-äthylester, $C_6H_5.CH_2.CHBr.CO_2C_2H_5$.

(Aus α-Brom-β-phenyl-propionsäure.)

13,4 g α-Brom-β-phenylpropionsäure wurden mit der fünffachen Menge 5 prozent. alkoholischer Schwefelsäure (67 g absoluter Alkohol und 3,53 g konz. Schwefelsäure) 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des überschüssigen Alkohols wurde der gebildete Ester durch Wasser abgeschieden, das Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zuerst mit Sodalösung, hierauf mit Wasser gewaschen und dann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das unter 13 mm Druck bei 150° zu sieden begann und bei 152° als leichtflüssiges, klares Öl überging. Von dem so erhaltenen Produkt wurde eine Brombestimmung ausgeführt, die aber einen zu niedrigen Wert ergab.

0,2110 g gaben 0,1506 g AgBr (nach Carius).

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$ (257,02):	Gefunden:
Br	31,19	30,89 %.

Da man hätte denken können, daß der Ester bei der Vakuumdestillation Bromwasserstoff abgespalten hatte, wurde

das bei der ersten Destillation erhaltene Produkt nochmals im Vakuum destilliert. Der Ester ging hierbei wieder als farbloses Öl bei 144° unter 8 mm Druck über und lieferte bei der Brombestimmung folgendes, mit obiger Analyse übereinstimmendes Resultat.

0,2220 g gaben 0,1586 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$ (257,02):		Gefunden:
Br	31,19	30,40 %.

Eine Abspaltung von Bromwasserstoff bei der Destillation im Vakuum tritt also nicht ein, man muß vielmehr annehmen, daß die angewandte α-Brom-β-phenylpropionsäure durch Spuren von Zimtsäure verunreinigt war, indem die als Ausgangsmaterial dienende Benzylbrommalonsäure beim Erhitzen auf 125—130° nicht nur Kohlendioxyd, sondern auch etwas Bromwasserstoff verliert.[1]) Hierdurch entstehen bei der Veresterung auch Spuren von Zimtsäureester, die sich von dem α-Brom-β-phenylpropionsäureester durch Destillation im Vakuum nicht trennen lassen.

α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure-äthylester,

$$NH_2.NH.CH\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

4,88 g salzsaurer α-Hydrazino-β-phenylpropionsäureäthylester (20 M-M.) wurden in ca. 20 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 27 ccm einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung (1 : 1) versetzt. Hierbei schied sich ein braunes Öl aus, das in alkoholfreiem Äther aufgenommen ward. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali hinterblieb ein gelbes Öl (2,24 g oder 53,8 % der Theorie), das im wesentlichen aus α-Hydrazino-β-phenylpropionsäureäthylester bestand und zur Analyse bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator belassen wurde.

0,1434 g gaben 13,8 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_2$ (208,15):		Gefunden:
N	13,46	11,03 %.

[1]) Vgl. E. Fischer, Ber. 37, 3064 (1904).

Der Ester ist also der Analyse zufolge nicht rein, was auch aus folgendem Versuch hervorgeht: 1,04 g des Esters (5 M-M.) wurden in wenig absolutem Äther gelöst und in die Lösung unter Kühlung mit Eis trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der ausgeschiedene dicke Brei des salzsauren Esters wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden nur 0,79 g oder 44,1% der berechneten Menge. Zur Analyse wurde das Chlorhydrat aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

0,1642 g gaben 0,0950 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$ (244,62):		Gefunden:
Cl	14,49	14,31 %.

Das ätherische Filtrat vom salzsauren Ester hinterließ, im Vakuumexsiccator eingedampft, ein gelbliches Öl, das die Verunreinigung des Hydrazinoesters darstellt. In dieses Öl, das aus β-Phenylpropionsäureäthylester besteht, geht der Ester der Hydrazinosäure bei längerem Stehen unter Gasentwicklung über.

Die gleiche Umwandlung erleidet α-Hydrazino-β-phenylpropionsäureäthylester bei der Destillation im Vakuum. Aus dem wie oben aus dem salzsauren Ester durch Pottaschelösung abgeschiedenen Rohprodukt wurde durch Destillation unter 14 mm Druck bei 125° ein leichtflüssiges, farbloses Öl erhalten, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0,1989 g gaben 0,5395 g CO_2 und 0,1428 g H_2O.
II. 0,2214 g gaben 0,5998 g CO_2 und 0,1579 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$ (178,11):	Gefunden: I.	II.
C	74,11	73,90	73,88 %
H	7,92	6,52	6,33 „ .

Wie ersichtlich, passen die Resultate der Analyse nicht genau auf den erwarteten β-Phenylpropionsäureäthylester. Es wurde darum das bei der ersten Destillation im Vakuum erhaltene Produkt einer nochmaligen Destillation unter vermindertem Druck unterzogen. Der Ester ging hierbei wieder als leichtflüssiges, klares Öl konstant bei 122° unter 12 mm über.

Zum Vergleich wurde weiter β-Phenylpropionsäureester durch fünfstündiges Kochen von β-Phenylpropionsäure (Hydro-

zimtsäure) mit der fünffachen Menge 5 prozent. alkoholischer Schwefelsäure dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Der so erhaltene Ester zeigte genau den gleichen Siedepunkt — 122° bei 13 mm — wie obiges Umwandlungsprodukt des Hydrazinoesters.

Um ganz sicher zu gehen, wurde endlich das Umwandlungsprodukt des Hydrazinoesters verseift. 0,41 g des fraglichen Öles wurden mit der dreifachen Menge Kali (1,23 g), das in 3,69 g absolutem Alkohol gelöst war, 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht und dann die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft. Der erhaltene feste Rückstand war in Wasser vollständig löslich, die Verseifung also beendet. Aus der wäßrigen Lösung schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein braunes Öl ab, das beim Abkühlen in Eis und Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen feinen, weißen Nadeln zeigten alle Eigenschaften der β-Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure) und auch denselben Schmp. 48°, wie diese. Ein Mischschmelzpunkt der Substanz mit reiner Hydrozimtsäure ergab gleichfalls 48°.

[p-Nitrobenzal-α-hydrazino]-β-phenyl-propionsäure-äthylester,

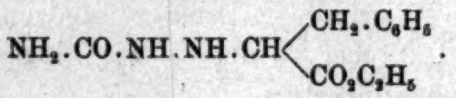
$$NO_2.C_6H_4.CH{:}N.NH.CH\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

0,976 g salzsaurer α-Hydrazino-β-phenylpropionester (4 M-M.) wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,604 g p-Nitrobenzaldehyd (4 M-M.) in der Kälte versetzt, wobei starke Gelbfärbung eintrat. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Abdampfen im Vakuumexsiccator rhomboedrische Krystalle von gelber Farbe ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 87° schmolzen. Ausbeute an reiner Substanz: 0,87 g. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1508 g gaben 17 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N_3$ (341,18):	Gefunden:
N 12,31	12,49 %.

[Carbonamid-α-hydrazo]-β-phenyl-propionsäure-äthylester,



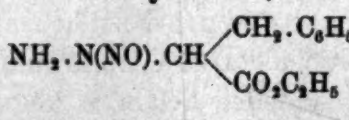
0,976 g salzsaurer α-Hydrazino-β-phenylpropionester (4 M-M.) wurden in wenig Wasser gelöst und eine Lösung von 0,324 g Kaliumcyanat (4 M-M.) hinzugegeben. Nach einigen Augenblicken fiel ein dicker, weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes (0,73 g) lag bei 143–145°. Aus 96 prozent. Alkohol wurden feine, weiße Nadeln erhalten, die bei 147° schmolzen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0,39 g. Der im Vakuum getrocknete Ester gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1663 g gaben 25,2 ccm N bei 20° und 747 mm.
II. 0,1577 g gaben 23,7 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_3N_3$ (251,17):	Gefunden: I.	II.
N	16,73	16,95	17,00 %.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Sie besitzt schwach basische Eigenschaften; sie löst sich in verdünnter Salzsäure auf, wird aber aus dieser Lösung auf Zusatz von viel Wasser unverändert wieder abgeschieden, wie aus dem Schmelzpunkt des abfiltrierten und getrockneten Niederschlages (147°) hervorgeht.

[Nitroso-α-hydrazino]-β-phenyl-propionsäure-äthylester,



8,54 g salzsaurer α-Hydrazino-β-phenylpropionsäureäthylester (35 M-M.) werden in wenig Wasser (ca. 30 ccm) gelöst und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3,04 g reinem Natriumnitrit (44 M-M.) versetzt. Nach kurzer Zeit fällt der Nitrosoester als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Stehen in Eis noch beträchtlich vermehrt. Er wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Aus dem mit einigen Tropfen Eisessig und etwas Nitritlösung versetzten Filtrat läßt sich noch eine kleine Menge Nitrosoester gewinnen, die mit der ersten Portion zusammen im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5,3 g, entsprechend 63,9% der Theorie. Bei einem zweiten Versuch mit 9,78 g salzsaurem Ester (40 M-M.) wurden 6,34 g roher Nitrosoester, entsprechend 66,8%, erhalten.

Setzt man zu dem Filtrat der zweiten Portion von neuem Nitritlösung (1 g in wenig Wasser gelöst), so scheidet sich keine feste Substanz mehr ab, sondern ein gelbliches Öl, das sich beim Stehen in Eis als brauner Tropfen am Boden des Gefäßes sammelt und vermutlich aus α-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester, dem Zersetzungsprodukt des intermediär gebildeten Diazoesters, besteht.

Der rohe Nitrosoester schmilzt bei 60° und läßt sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Hierbei hat man darauf zu achten, daß die Lösung nicht zu konzentriert ist, da sich der Ester wegen seines niedrigen Schmelzpunktes sonst leicht als bräunliches Öl aus der übersättigten Lösung abscheidet. Auf einen Teil Nitrosoester wendet man am besten eine Mischung von 8 Teilen Alkohol mit 8 Teilen Wasser an; aus dieser Lösung erhält man beim Abkühlen eine reichliche Abscheidung von etwas gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 61°. Der Nitrosoester ist in Wasser auch beim Erwärmen ziemlich schwer löslich, sehr leicht dagegen in Alkohol, Benzol und Chloroform. Aus warmem Ligroin, worin die Substanz ziemlich schwer löslich ist, erhält man beim Abkühlen prachtvolle, lange, weiße Nadeln, die wie Seide glänzen, gleichfalls bei 61° schmelzen und nach dem Trocknen im Vakuum über Paraffin zur Analyse verwendet wurden.

I. 0,2053 g gaben 0,4207 g CO_2 und 0,1156 g H_2O.
0,2580 g gaben 40,2 ccm N bei 19° und 764 mm.
II. 0,2026 g gaben 0,4149 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_3$ (237,15):	Gefunden: I.	II.
C	55,66	55,86	55,85 %
H	6,38	6,30	6,37 „
N	17,72	17,88	— „ .

Löst man den Nitrosoester in Wasser und versetzt diese Lösung mit Eisenchlorid, so tritt prachtvolle Violettfärbung

auf — allgemeine Reaktion auf Nitrosoderivate primärer Hydrazine.[1])

Umwandlung von [Nitroso-α-hydrazino]-β-phenylpropionsäure-äthylester in α-Amino-β-phenylpropionsäure-äthylester (Phenylalaninäthylester), $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2C_2H_5$.

1,43 g Nitrosoester (6 M-M.) werden vorsichtig in einem Claisenkolben, der oben durch zwei Korkstopfen verschlossen ist, im Paraffinölbad erhitzt. Bei ca. 115—120° tritt in der geschmolzenen Substanz Gasentwicklung auf, die plötzlich so stark wird, daß die Masse überzuschäumen droht. Hält man in diesem Augenblick an die Mündung des Kolbens einen glimmenden Holzspan, so tritt Entflammung ein; das entweichende Gas ist also Stickoxydul. Nach Beendigung der Gasentwicklung verbindet man den Claisenkolben mit einer Vakuumvorlage und destilliert den entstandenen Aminoester unter vermindertem Druck. Der Ester wird auf diese Weise als leichtflüssiges, farbloses Öl erhalten, das konstant bei 148° unter 15 mm Druck übergeht und identisch ist mit dem von E. Fischer[2]) dargestellten Phenylalaninäthylester vom Siedep. 143° bei 10 mm.

0,2187 g gaben 14,4 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$ (193,12):		Gefunden:
N	7,25	7,42 %.

Zur weiteren Identifizierung wurde aus dem reinen Aminoester das Pikrat hergestellt. Der Ester wurde in Äther gelöst und eine warme ätherische Lösung von Pikrinsäure hinzugegeben. Es schied sich sofort ein intensiv gelber Niederschlag aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, den angegebenen Schmp. 154° besaß.

Endlich wurde der Ester noch nach E. Fischer[3]) in freie α-Amino-β-phenylpropionsäure (Phenylalanin) übergeführt. Er wurde dazu auf dem Wasserbade zweimal mit konzentrierter Salzsäure eingedampft und alle überschüssige Salzsäure im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure

[1]) Vgl. S. 297. [2]) Ber. **34**, 450 (1901).
[3]) Ber. **39**, 587 (1906).

entfernt. Der Rückstand ward mit wenig Wasser aufgenommen und mit viel konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt; dabei fiel α-Amino-β-phenylpropionsäure als weißer Niederschlag aus. Das Rohprodukt schmolz nach dem Trocknen bei 246°. Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz der vierfachen Menge Alkohol wieder gefällt. Sie schmolz danach in Übereinstimmung mit den Angaben von Erlenmeyer sen. und Lipp[1]) bei 263—265° unter Gasentwicklung zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

Umwandlung von [Nitroso-α-hydrazino]-β-phenyl-propionsäure-äthylester in α-Azido-β-phenyl-propionsäure-äthylester, $C_6H_5.CH_2.CHN_3.CO_2C_2H_5$.

7,11 g Nitrosoester (30 M-M.) werden mit 94 ccm 10 prozentiger Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Der entstehende Azidoester geht dabei mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich am Boden der Vorlage als farbloses Öl an. Um allen Azidoester überzutreiben, muß man ungefähr 500 ccm Flüssigkeit überdestillieren. Der Azidoester wird alsdann dem Destillat durch Äther entzogen und die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt ein farbloses Öl zurück, das unter vermindertem Druck destilliert wird. Der Azidoester geht unter 14 mm bei 154° als völlig farbloses, leicht bewegliches Öl über; im Destillationskolben hinterbleibt nur ein geringer, brauner Rückstand. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 3,13 g.

0,1474 g gaben 24,5 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219,13):		Gefunden:
N	19,17	19,09 %.

α-Azido-β-phenyl-propionsäure, $C_6H_5.CH_2.CHN_3.CO_2H$.

Läßt man auf α-Azido-β-phenylpropionsäureäthylester überschüssige 20 prozent. Natronlauge in der Wärme einwirken, so zersetzt sich der Ester unter Ammoniakentwicklung.

---

[1]) Ann. Chem. 219, 197 (1883).

Schüttelt man dagegen den Azidoester mit der gerade zur Verseifung notwendigen Menge 20prozent. Natronlauge längere Zeit in der Kälte, so geht die Verseifung glatt von statten.

2,19 g Azidoester (10 M-M.) wurden mit einer Lösung von 0,4 g reinstem Ätznatron (10 M-M.) in 1,6 ccm Wasser zwei Tage lang geschüttelt. Der größte Teil des Esters war nach Ablauf dieser Zeit verseift, nur 0,4 g blieben ungelöst und wurden aufs neue mit 0,2 g Natron, das in wenig Wasser gelöst war, bis zur Lösung geschüttelt. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden nunmehr mit einer dem angewandten Alkali äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, die ölig abgeschiedene α-Azido-β-phenylpropionsäure mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure blieb ein farbloses, sehr dickflüssiges Öl zurück, das nach mehrtägigem Stehen im Vakuum zu großen, tafelförmigen Krystallen erstarrte. Ausbeute: 1,14 g, entsprechend 59,7%. Die Krystalle begannen bei 24° zu schmelzen und bildeten bei 27° ein durchsichtiges Öl, das in einer Kältemischung wieder vollständig erstarrte.

Ammoniumsalz. α-Azido-β-phenylpropionsäure wurde in Wasser gelöst und so lange tropfenweise Ammoniak hinzugefügt, bis die Flüssigkeit schwach danach roch. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieb das Ammoniumsalz in Form weißer Krusten. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und brennt, auf einem Spatel in der Flamme erhitzt, ruhig ab.

Silbersalz. Eine wäßrige Lösung obigen Ammoniumsalzes wurde mit 10prozent. Silbernitratlösung versetzt, wobei das Silbersalz als dicker, weißer Niederschlag sich abschied. Das Salz wurde aus heißem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert; man erhält so kleine, weiße, körnige Kryställchen, die, auf dem Spatel erhitzt, verpuffen. Zur Silberbestimmung wurde daher eine gewogene Menge des Silbersalzes mit reinstem Quarzsand in einem Porzellantiegel gemischt und zunächst auf einer Bunsenflamme erhitzt, wobei kaum merkbare Verpuffung eintrat; dann wurde der Tiegel vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0,2022 g gaben 24,7 ccm N bei 17° und 759 mm.
0,2015 g gaben 0,0730 g Ag.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_3Ag$ (297,97):		Gefunden:
N	14,10	14,09 %
Ag	36,20	36,22 „

Versuch zur Darstellung von α-Azido-β-phenyl-propionsäure durch Einwirkung von Natriumazid auf α-Brom-β-phenyl-propionsäure.

17,17 g α-Brom-β-phenylpropionsäure (75 M-M.) wurden unter Kühlung mit Eis durch eine Lösung von 10,73 g krystallisierter Soda (37,5 M-M.) neutralisiert, eine Lösung von 6,3 g Natriumazid (97,5 M-M.) in 50 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch einige Tage sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuumexsiccator verdunstet. Es wurden so 13,7 g eines gelben Öles erhalten, das, wie aus den nachstehenden Analysen hervorgeht, aus einem Gemenge von unveränderter α-Brom-β-phenyl-propionsäure und von α-Azido-β-phenyl-propionsäure bestand.

0,2135 g gaben 17,3 ccm N bei 18° und 759 mm.
0,2074 g gaben 0,0989 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für Azidophenylpropionsäure, $C_9H_9O_2N_3$ (191,10):		Gefunden:
N	21,99	9,30 %
Berechnet für Bromphenylpropionsäure, $C_9H_9O_2Br$ (229,03):		**Gefunden:**
Br	34,91	20,29 %.

β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-hydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.NH_2$. (Aus β-Brom-β-phenyl-propionsäure.)

38,93 g β-Brom-β-phenylpropionsäure (170 M-M.), die nach den Angaben von Fittig und Binder[1]) aus Zimtsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff dargestellt war, wurden in 78 g absolutem Alkohol gelöst und die Lösung allmählich in eine solche von 25,50 g Hydrazinhydrat (510 M-M.) in 50 g absolutem Alkohol eingetragen. Nach kurzer Zeit schied sich

[1]) Ann. Chem. **195**, 132 (1879).

unter starker Erwärmung ein farbloses Öl ab, das beim Stehen des Reaktionsgemisches über Nacht in Eis zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 22,86 g; bei einem zweiten Versuch wurden 28,66 g erhalten.

Das erhaltene Produkt A stellte ein Gemenge von Hydrazinbromid und β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid dar. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde das reine Hydrazid in feinen Nadeln erhalten, die unzersetzt bei 158° schmolzen. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

I. 0,2178 g gaben 0,4781 g CO_2 und 0,1320 g H_2O.
0,1510 g gaben 21,2 ccm N bei 21° und 752 mm.
II. 0,2047 g gaben 0,4483 g CO_2 und 0,1220 g H_2O.
0,1510 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$ (180,11):	Gefunden: I.	II.
C	59,96	59,90	58,73 %
H	6,71	6,78	6,66 „
N	15,55	15,71	15,57 „ .

Das Hydrazid ist in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform unlöslich, in Alkohol dagegen löslich und noch leichter in Wasser. In Alkalien löst es sich nicht, wohl aber in verdünnter Salzsäure; beim Kochen der salzsauren Lösung wird Hydrazin abgespalten.

Das alkoholische Filtrat von A wurde mit Wasser versetzt. Das so in reichlicher Menge abgeschiedene Öl B wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung von der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit getrennt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein farbloses, ziemlich leichtflüssiges Öl zurück, das unter gewöhnlichem Druck bei 142° überging und aus reinem Styrol (Gewicht 2,0 g) bestand. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ging dasselbe in festes, glasiges Metastyrol über. Zur weiteren Identifizierung wurde das erhaltene Styrol nach Zincke[1]) in das charakteristische Dibromid übergeführt. Zu diesem Zweck wurde das Öl in dem doppelten Volumen reinen

[1]) Ann. Chem. 216, 288 (1883).

Äthers gelöst und auf 1 Teil Styrol unter Abkühlung 1,7 Teile Brom hinzugefügt. Beim Verdunsten des Äthers blieb das Dibromid in Form weißer, kleiner Blättchen zurück, die, aus 80 prozent. Alkohol umkrystallisiert, den angegebenen Schmp. 74° zeigen.

Die wäßrig-alkoholische Flüssigkeit wurde nach der Trennung von B im Vakuum zuerst bei 30—40° und dann bei gewöhnlicher Temperatur völlig zur Trockne eingedampft. Dabei blieb ein gelbes Öl zurück, das nach einiger Zeit zu einem weißen Körper C (Gewicht 14 g bzw. 10,72 g) erstarrte.

Produkt C wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltene Substanz D schmolz zwischen 115—120° (Gewicht 2,09 g bzw. 2,07 g) und erwies sich bei der näheren Untersuchung als ein Gemenge von Hydrazinbromid und β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid. Eine Probe der Substanz wurde in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gelöst; beim Versetzen mit Silbernitratlösung fiel Bromsilber aus. Die Hauptmenge der Substanz wurde nunmehr in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Der so entstehende gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Beim Schütteln desselben mit Äther färbte sich letzterer stark gelb. Der in Äther unlösliche Anteil krystallisierte aus Alkohol in Blättchen, die bei 179° schmolzen und sich mit dem unten näher beschriebenen Benzal-β-oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid als identisch erwiesen. Beim Verdunsten der gelben ätherischen Lösung hinterblieb eine gelbe, krystallinische Masse. Diese bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 93°, die alle Eigenschaften des Benzaldazins besaßen. Letzteres wurde weiter als Hydrazinsulfat — Schmp. 254° — identifiziert.

Das alkoholische Filtrat vom Produkt D hinterließ beim Eindunsten einen öligen Rückstand. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der so entstehende gelbliche Niederschlag krystallisierte aus heißem Wasser in weißen, glänzenden Blättchen, die bei 133° schmolzen. Die Substanz erwies sich hierdurch sowie durch ihre übrigen Eigenschaften als Zimtsäure. So wurde Permanganatlösung durch eine Probe der Substanz in sodaalkalischer Lösung momentan entfärbt. Das beim Eindampfen des Filtrats von D

zunächst erhaltene, in Wasser leicht lösliche Öl dürfte somit als Hydrazinsalz der Zimtsäure anzusprechen sein.

Benzal-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-hydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

1,8 g β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid (10 M-M.) wurden in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd in derselben Weise wie bei der Darstellung der Benzal-α-hydrazino-β-phenylpropionsäure (s. S. 304) geschüttelt. Dabei fiel ein flockiger, weißer Niederschlag (2,52 g) aus, der zur Reinigung aus 40 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Man erhielt so schöne, glänzende Blättchen, die bei 179° schmolzen.

I. 0,1496 g gaben 13,5 ccm N bei 18° und 755 mm.
II. 0,2165 g gaben 19,3 ccm N bei 14° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,14):	Gefunden: I.	II.
N	10,45	10,30	10,33 %.

Im Gegensatz zu der isomeren Benzal-α-hydrazino-β-phenylpropionsäure ist die Substanz in Alkalien unlöslich.

β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-hydrazid aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester.

Die nötige β-Oxy-β-phenylpropionsäure (Phenylmilchsäure) wurde aus Bromhydrozimtsäure nach dem Verfahren von Fittig und Binder[1]) durch Kochen mit der zehnfachen Menge Wasser dargestellt und durch fünfstündiges Kochen mit der dreifachen Menge 5 prozent. alkoholischer Salzsäure in β-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester übergeführt. Letzterer ging unter 15—16 mm Druck bei 160° als farbloses Öl über; die Ausbeute betrug 63,2% der angewandten Oxysäure. Der Ester wurde bereits von Findlay und Hickmans[2]) dargestellt, die bei 9—10 mm Druck einen Siedepunkt von 135° fanden.

8,5 g β-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester (44 M-M.) wurden mit 3,3 g Hydrazinhydrat (66 M-M.) am Rückflußkühler auf

[1]) Ann. Chem. **195**, 138 (1879).
[2]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1009 (1909).

dem Wasserbade erhitzt, bis die Mischung homogen geworden. Nach dem Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu schönen, schneeweißen Nadeln des Hydrazids. Dieses wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Das alkoholische Filtrat lieferte nach dem Abdampfen des Alkohols durch erneutes Kochen mit Hydrazinhydrat noch eine weitere Portion Hydrazid, die zusammen mit der ersten Portion aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 4,88 g, entsprechend 60 %. Schmp. 158°. Das so erhaltene β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid erwies sich als völlig identisch mit dem nach S. 321 aus β-Brom-β-phenylpropionsäure und Hydrazinhydrat gewonnenen Körper. So gab ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen gleichfalls 158–159°.

0,2268 g gaben 0,4958 g CO_2 und 0,1364 g H_2O.
0,1507 g gaben 21,1 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$ (180,11):		Gefunden:
C	59,96	59,71 %
H	6,71	6,71 „
N	15,55	15,73 „ .

Zur weiteren Identifizierung wurde das Hydrazid in wäßriger Lösung durch Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd in seine Benzalverbindung übergeführt. Diese zeigte den gleichen Schmp. 180°, sowie alle übrigen Eigenschaften des oben näher beschriebenen Benzal-β-oxy-β-phenylpropionsäurehydrazids und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2088 g gaben 19,4 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,14):		Gefunden:
N	10,45	10,41 % .

Verhalten des β-Oxy-β-phenyl-propionsäurehydrazids beim Kochen mit verdünnter Salzsäure.

0,9 g Hydrazid (5 M-M.) wurden in einem Schliffkolben mit 8 Teilen 10 prozent. Salzsäure 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es schied sich hierbei aus der Lösung ein fester Körper ab, der nach dem Erkalten abfiltriert wurde und weiße Krystallblättchen bildete. Schmp. 133°. Ausbeute 0,5 g.

Zur Reinigung wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so gewonnenen glänzenden Blättchen

schmolzen gleichfalls bei 133°. Die Substanz war in Alkalien löslich und wurde daraus durch Säuren wieder gefällt. Sie entfärbte ferner in sodaalkalischer Lösung verdünnte Kaliumpermanganatlösung. Nach allen diesen Eigenschaften konnte der fragliche Körper nur Zimtsäure sein, was durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit reiner Zimtsäure, der zu 133° gefunden wurde, bestätigt ward.

Das Filtrat von der beim Kochen des Hydrazids mit Salzsäure ausgeschiedenen Zimtsäure lieferte beim Schütteln mit Benzaldehyd ein rein gelbes Kondensationsprodukt (0,49 g), das in Äther völlig löslich war und sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 93° wieder abschied. Die Substanz zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des Benzaldazins.

β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-azid, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.N_3$.

In eine Lösung von 3,6 g β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid (20 M-M.) in 30 ccm Normalsalzsäure (30 M-M. HCl) wurde unter Kühlung mit Eis eine solche von 1,4 g Natriumnitrit (20 M-M.) in wenig Wasser langsam einfließen gelassen. Hierbei schied sich ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen ward. Die ätherische Lösung wurde mit etwas Wasser, hierauf mit Sodalösung und dann wieder mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator hinterblieb β-Oxy-β-phenylpropionsäureazid als schwach gelbes Öl. Bei vorsichtigem Erhitzen des Azids auf dem Spatel in einer Flamme verpufft es und brennt dann ruhig ab. Läßt man das Azid an der Luft stehen, so zersetzt es sich unter Gasentwicklung; versucht man es dann wieder in Äther zu lösen, so fällt ein weißer, krystallinischer Körper vom Schmp. 90° aus, der sich auch direkt bei längerem Stehen des öligen Azids an der Luft abscheidet und nicht näher untersucht wurde.

Kocht man das Azid mit verdünnter Natronlauge, so spaltet sich Stickstoffnatrium ab; säuert man alsdann die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert, so geht mit den Wasserdämpfen freie Stickstoffwasserstoffsäure über, die

im Destillat in Form des explosiven Stickstoffsilbers identifiziert wurde. Aus der schwefelsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten Zimtsäure in glänzenden Blättchen aus.

β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-anilid, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

0,955 g β-Oxy-β-phenylpropionsäureazid (5 M-M.) wurden in Äther gelöst und mit 0,697 g Anilin (7,5 M-M.) versetzt. Beim Verdunsten des Äthers an der Luft blieb ein schön krystallisierter Körper zurück. Das so gebildete Anilid wurde durch Anreiben mit Äther und Absaugen sofort rein erhalten. Schmp. 160°.

0,1318 g gaben 6,9 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ (214,13):		Gefunden:
N	5,81	5,93 %.

Atomgewichte für 1918;

von

W. Ostwald.

Da ein Beschluß des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses auch im Jahre 1917 nicht zustande gekommen ist, muß die folgende Tabelle von 1916 unverändert im Gebrauch bleiben:

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,005	Pb	Blei	207,20
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,9
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,06
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	118,7
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	4,00	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,2
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	88,7
Lu	Lutetium	175,00	Yb	Ytterbium	173,5
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Großbothen, Dezember 1917.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1917.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 95 und 96.

Autorenregister.

Aaslund, E., s. H. Franzen u. E. Aaslund.

Ackermann, L., s. J. Bredt, L. Ackermann u. J. Dorren.

Almström, G. K., die Mikroelementaranalyse explosiver Körper **95**, 257.

Aufhäuser, D., s. Th. Curtius u. D. Aufhäuser.

Balarew, D., über die Formulierung des Gesetzes der multiplen Proportionen **95**, 397.

Bauer, C., s. O. Fischer u. C. Bauer.

Benda, L., über Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe **95**, 74.

Benrath, A., über photochemische Reaktionen in wäßriger Lösung II. **96**, 190.

Berger, H., s. A. Darapsky u. H. Berger.

Blechschmidt, A., s. H. Rupe u. A. Blechschmidt.

Bredt, J., über Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.), Halbaldehyd der Camphersäure **95**, 63; zweite Abhandlung **96**, 65; über intramolekulare Umlagerung von primären Aminen u. Aminosäuren der Camphozeanreihe u. über die Konstitution des β-Campholids **96**, 70; Berichtigung **96**, 72.

Bredt, J., L. Ackermann u. J. Dorren, über Camphozeanaldehydsäure (tert.-sek.) (Halbaldehyd der Camphersäure). Zweite Abhandlung **96**, 65.

Bredt, J., u. W. Holz, über das β-Pericyclocamphanon, ein Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des Camphenons Angelis (Schiffscher Dehydrocampher) **95**, 133.

Bruhns, G., über das Kaliumdichromat als Urmaß (III) **95**, 37.

Bygdén, A., über die p-Sulfosäure des Trimethylbenzylsilicans u. einige ihrer Derivate **96**, 86.

Chur, M., s. O. Fischer u. M. Chur

Colosser, R., s. Th. Curtius u. R. Colosser.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **95**, 53; 168; 181; 195; 209; 214; 228; 246; 312; 327; 340; 349; 360; **96**, 202.

Curtius, Th., die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide (Fortsetzung) **95**, 168; (Schluß) 327; Hydrazide

u. Azide organischer Säuren. 33. Abhandlung **96**, 202.
Curtius, Th., u. D. Aufhäuser, Hydrazid u. Azid der α- u. β-Oxypropionsäure **95**, 181.
Curtius, Th., u. R. Colosser, Hydrazid der α- u. β-Dimethylaminopropionsäure, Dimethylaminobernsteinsäure u. Dimethylanthranilsäure **95**, 340.
Curtius, Th., u. A. Darapsky, Hydrazid u. Azid der Schleimsäure **95**, 228.
Curtius, Th., u. W. Donselt, Hydrazid des Tyrosins u. des Benzoyltyrosins **95**, 349.
Curtius, Th., u. A. Goldberg, Hydrazid u. Azid der Diphenylglykolsäure **95**, 195.
Curtius, Th., u. C. von Hofe, Hydrazid u. Azid der Äpfelsäure **95**, 209.
Curtius, Th., u. O. Hofmann, über die Einwirkung von Hydrazin u. salpetriger Säure auf Di- u. Triglykolamidsäureester **96**, 202.
Curtius, Th., u. J. Jansen, Hydrazid der Asparaginsäure u. der p-Aminobenzoesäure **95**, 327.
Curtius, Th., u. N. C. Kyriacou, Hydrazid u. Azid des Dibenzoyl- u. Dihippurylcystins **95**, 360.
Curtius, Th., u. B. van der Laan, Hydrazide u. Azide von Alkylätherglykolsäuren **95**, 168.
Curtius, Th., u. Chr. Ohlgart, Hydrazid u. Azid der Weinsäure **95**, 214.
Curtius, Th., u. F. Sauvin, Hydrazid u. Azid der Citronensäure **95**, 246.

Darapsky, A., über Hydrazinosäuren. 1. Abhandlung **95**, 251. S. a. Th. Curtius u. A. Darapsky.
Darapsky, A., u. H. Berger, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α- u. β-Brom-β-phenylpropionsäure **96**, 301.
Darapsky, A., u. M. Prabhakar, Reduktion des Hydrazons der Brenztraubensäure sowie des Hydrazons u. Azins der Phenylglyoxylsäure **96**, 273; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Bromisovaleriansäure, Brommalonsäure u. Phenylbromessigsäure **96**, 280.
Dilthey, W., über Pyryliumverbindungen. II. **95**, 107.
Donselt, W., s. Th. Curtius u. W. Donselt.
Dorren, J., s. J. Bredt, L. Ackermann u. J. Dorren.
Dubsky, J. V., u. M. Spritzmann, die Salzbildung der Nitroso- u. Phenyliminodiessigsäure **96**, 105; die Affinitätsabsättigung der Kupfersalze der Iminosäuren 112.

Fellmer, E., s. H. Franzen u. E. Fellmer.
Fischer, O., u. C. Bauer, Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins (II) **95**, 261.
Fischer, O., u. M. Chur, über die Einwirkung von p-Nitrobasen auf Hydrazine (II) **95**, 266.
Franzen, H., u. E. Aaslund, über die Bromierung der beiden Naphtylamine **95**, 160.
Franzen, H., u. E. Fellmer, über Methylenaminosäuren **95**, 299.
Franzen, H., u. M. Schmidt, über die Zersetzung der drei Äthoxyphenylhydrazine durch Salzsäure **96**, 1.
Franzen, H., H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky, über Bromide Schiffscher Basen **95**, 374.
Freund, M., u. A. Schwarz, Beitrag zur Kenntnis des Cevadins **96**, 236.

Goldberg, D., s. Th. Curtius u. D. Goldberg.
Großmann, H., u. M. Wreschner, über Drehungsumkehrung u. anomale Rotationsdispersion **96**, 125.

Henrich, F., über radioaktive Mineralien in Bayern. Zweite Mitteilung **96**, 73.
Hinsberg, O., über Valenzzentren II **95**, 121; über Valenzzentren III. Das periodische System **96**, 166.

Hofe, C. von H., s. Th. Curtius u. C. von Hofe.
Hofmann, O., s. Th. Curtius u. O. Hofmann.
Holz, W., s. J. Bredt u. W. Holz.

Jansen, J., s. Th. Curtius u. J. Jansen.

Kritschewsky, M., s. H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky.
Kyriacou, N. C., s. Th. Curtius u. N. C. Kyriacou.

Laan, B. van der L., s. Th. Curtius u. B. van der Laan.
Lagerlöf, D., thermochemische Studien **96**, 26; 123.

Mauthner, F., über die Synthese der Arylfettsäuren **95**, 55.
Milbauer, J., über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlorwasserstoff **96**, 187.
Mohr, E., Zur Erinnerung an Ernst von Meyer **95**, 1; Berichtigung hierzu 132.
Müller, E., über einen neuen Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen u. organischen Substanzen **95**, 53.

Ohlgart, Chr., s. Th. Curtius u. Chr. Ohlgart.
Ostwald, W., Atomgewichte für 1918 **96**, 328.

Prabhakar, M., s. A. Darapsky u. M. Prabhakar.

Rupe, H., u. A. Blechschmidt, über α- u. β-Cinensäure **96**, 59.

Sauvin, F., s. Th. Curtius u. F. Sauvin.
Savelsberg, M., Nachtrag zu der Abhandlung: „über Laurents Benzimid (Benzalbenzaldehydcyanhydrin-Acetal)“ **96**, 186.
Schmidt, M., s. H. Franzen u. M. Schmidt.
Schöllkopf, K., s. W. Wislicenus u. K. Schöllkopf.
Schrader, E., über Hydrazide u. Azide von Sulfocarbonsäuren **95**, 312, 392; **96**, 180.
Schwarz, A., s. M. Freund u. A. Schwarz.
Spritzmann, M., s. J. V. Dubsky u. M. Spritzmann.

Tollens, B., über die Kohlenhydrate der Flechten **95**, 132.

Walbaum, H., Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls **96**, 245.
Walther, R. Frh. von, u. A. B. Weinhagen, zur Kenntnis der Betaine u. der Halogenalkylate **96**, 50.
Wegrzyn, H., s. H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky.
Weinhagen, A. B., s. R. Frh. von Walther u. A. B. Weinhagen.
Wislicenus, W., u. K. Schöllkopf, über die Kondensation von Oxalester mit Äthoxycrotonsäureester, Äthoxypropen u. Acetondiäthylacetal **95**, 269; über die Einwirkung von Oxalester auf β-Aminocrotonsäureester **96**, 174.
Wreschner, M., s. H. Großmann u. M. Wreschner.

Sachregister.

Acetaldehyd C_2H_4O.
Acetondiäthylacetal $C_7H_{16}O_2$.
Affinitätsabsättigung s. Iminosäuren.
Alanin $C_3H_7O_2N$.
Aldehydsäure s. Camphozeanaldehydsäure.
Aminobenzhydrazid $C_7H_9ON_3$.
Aminobenzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_2N$.
Aminophenylessigester $C_{10}H_{13}O_2N$.
Amino-β-phenylpropionsäureester $C_{11}H_{15}O_2N$.
Analytisches s. Kohlenstoff sowie Mikroelementaranalyse.
Anhydroformaldehydurethan $C_8H_{14}O_4N_2$.
Anisylpyryliumverbindungen, über A. (W. Dilthey) **95**, 113.
Anthracen s. Thermochemische Studien.
Anthrachinon-α-arsinoxyd $C_{14}H_7O_3As$.
Anthrachinonarsinsäure $C_{14}H_9O_5As$.
Anthrachinonreihe, über Arsenverbindungen der A. (L. Benda) **95**, 74.
Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.
Anthrarufindiarsinsäure s. Anthrachinon-1-arsinsäure.
Äpfelsäure $C_4H_6O_5$.
„Arsanilsäure" s. Anthrachinon-1-arsinsäure.
Arsenverbindungen, über A. der Anthrachinonreihe (L. Benda) **95**, 74.
Arylfettsäuren, über die Synthese der A. (F. Mauthner) **95**, 55.
Asparagin $C_4H_8O_3N$.
Asparaginsäure $C_4H_7O_4N$.
Äthoxalylaminocrotonsäureester $C_{10}H_{15}O_5N$.
Äthoxycrotonsäureester $C_8H_{14}O_3$.
Äthoxydiazobenzolsulfosäure $C_8H_{10}O_4N_2S$.
Äthoxymethylurethan $C_6H_{13}O_3N$.
Äthoxyphenylhydrazin $C_8H_{12}ON_2$.
Äthoxyphenylhydrazinsulfosäure $C_8H_{12}O_4N_2S$.
Äthoxypropen $C_5H_{10}O$.
Äthoxypyrononcarbonsäure $C_8H_8O_5$.
Azide s. Hydrazide.
Azidophenylessigester $C_{10}H_{11}O_2N_3$.
Azido-β-phenylpropionsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_2N_3$.
Azlaktone s. Essigsäure.

Benzal-diacetophenon-disemicarbazon $C_{25}H_{26}O_2N_6$.
Benzimid, Nachtrag zu der Abhandlung: „Über Laurents B. (Benzalbenzaldehydcyanhydrin - Acetal)" (M. Savelsberg) **96**, 186.
Benzol s. Thermochemische Studien.
Benzolsulfosäure $C_6H_6O_3S$.
Benzonitril C_7H_5N.
Benzoyltyrosin $C_{16}H_{15}O_4N$.
Benzylamin C_7H_9N.
Benzylidenanilin $C_{13}H_{11}N$.
Benzyliden-p-toluidin $C_{14}H_{13}N$.
Berichtigungen **95**, 132; **96**, 72.
Betaine, zur Kenntnis der B. u. der Halogenalkylate (R. Frh. von Walther u. A. B. Weinhagen) **96**, 50.
Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$.
Bromessigsäure $C_2H_3O_2Br$.
Bromierungen s. Schiffsche Basen.
Bromisovaleriansäure $C_5H_9O_2Br$.
Brom-β-phenylpropionsäure $C_9H_9O_2Br$.
Brompropionsäure $C_3H_5O_2Br$.

Camphan s. Pericyclocamphan.
Camphanol s. β-Pericyclocamphanol.
Camphanon s. β-Pericyclocamphanon.
Camphenon s. β-Pericyclocamphanon.
Campher $C_{10}H_{16}O$.

Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$.
Campherchinonhydrazon $C_{10}H_{16}ON_2$.
Camphersäure s. Camphozeanaldehydsäure.
Campholensäure s. Cyclocampholensäure.
Campholid $C_{10}H_{16}O_2$.
Camphoronsäure s. Cyclocamphoronsäure.
Camphozean-aldehydsäure $C_{10}H_{16}O_3$.
Camphozeanreihe, über intramolekulare Umlagerung von primären Aminen u. Aminosäuren der C. u. über die Konstitution des β-Campholids (J. Bredt) **96**, 70.
Carbaminsäure CH_3O_2N.
Carbonsäureazide, die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der C. (Th. Curtius). Fortsetzung. Hydrazide u. Azide von Alkylätherglykolsäuren **95**, 168; Hydrazid u. Azid der α- u. β-Oxypropionsäure 181; der Diphenylglykolsäure 195; der Äpfelsäure 209; der Weinsäure 214; der Schleimsäure 228; der Citronensäure 246; Hydrazid der Asparaginsäure u. p-Aminobenzoesäure 327; der α- u. β-Dimethylaminopropionsäure, Dimethylaminobernsteinsäure u. Dimethylanthranilsäure 340; des Tyrosins u. Benzoyltyrosins 349; Hydrazid u. Azid des Dibenzoyl- u. Dihippurylcystins 360.
Carbonsäuren, die Oxydationswirkung von C. (A. Benrath) **96**, 200.
Cevadin $C_{32}H_{49}O_9N$.
Cevin $C_{27}H_{43}O_8N$.
Chloressigsäure $C_2H_3O_2Cl$.
Chromsäure s. Kaliumdichromat.
Cinensäure $C_9H_{16}O_3$.
Citronensäure $C_6H_8O_7$.
Cyanbenzolsulfoazid $C_7H_4O_2N_4S$.
Cyanbenzolsulfochlorid $C_7H_4O_2NClS$.
Cyclocampholensäure $C_{10}H_{14}O_2$.
Cycloisocamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$.
Cystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2$.

Dehydrocampher s. β-Pericyclocamphanon.
Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyranol $C_{25}H_{22}O_4$.
Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylchlorid $C_{25}H_{21}O_3Cl$.
Diazocampher $C_{10}H_{14}ON_2$.
Dibenzoylcystin $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2$.
Diglykolamidsäure $C_4H_7O_4N$.
Dihippurylcystin $C_{24}H_{26}O_8N_4S_2$.
Dilacton der Dioxytetrahydrofurandicarbaminsäure $C_6H_6O_5N_2$.
Dimethylaminobernsteinsäure $C_6H_{11}O_4N$.
Dimethylaminopropionsäure $C_5H_{11}O_2N$.
Dimethylanthranilsäure $C_9H_{11}O_2N$.
Dioxynaphtalin $C_{10}H_8O_2$.
Dioxypyridincarbonsäureäthylester $C_8H_9O_4N$.
Diphenylglykolsäure $C_{14}H_{12}O_3$.
Disulfidbisdiazodipropionsäure $C_6H_6O_4N_4S_2$.
Disulfiddiacetal $C_{12}H_{26}O_4S_2$.
Disulfiddiacetaldehyd $C_4H_6O_2S_2$.
Disulfid-α-dioxypropionsäure $C_6H_{10}O_6S_2$.
Drehungsumkehrung, über D. u. anomale Rotationsdispersion (H. Großmann u. M. Wreschner) **96**, 125.

Eisensulfat, Oxydationswirkungen des E.s (A. Benrath) **96**, 190.
Essigsäure $C_2H_4O_2$.
Esterkondensationen s. Oxalester.
Explosive Körper s. Mikroelementaranalyse.

Flußspat s. Mineralien.

Glycin $C_2H_5O_2N$.
Glykolamidsäuren s. Di- u. Tri-Glykolamidsäure.
Glykolsäure $C_2H_4O_3$.
Glyoxal $C_2H_2O_2$.

Halogenalkylate, zur Kenntnis der Betaine u. der H. (R. Frh. von Walther u. A. B. Weinhagen) **96**, 50.
Harnstoff CH_4ON_2.
Hexenol s. Hexylenalkohol.
Hexylenalkohol $C_6H_{12}O$.
Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius). 33. Abhandlung **96**, 202.

Hydrazine, über die Einwirkung von p-Nitrobasen auf H. (II). (O. Fischer u. M. Chur) **95**, 266.
Hydrazinodimalonsäure $C_6H_8O_4N_2$.
Hydrazinoessigsäure $C_2H_6O_2N_2$.
Hydrazinoisovaleriansäure $C_5H_{12}O_2N_2$.
Hydrazinophenylessigsäure $C_8H_{10}O_2N_2$.
Hydrazino-β-phenylpropionsäure $C_9H_{12}O_2N_2$.
Hydrazinopropionsäure $C_3H_8O_2N_2$.
Hydrazinosäuren, über H. (A. Darapsky). 1. Abhandlung **96**, 251.
Hydrazophenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4N_2$.

Iminodiacetonitril $C_4H_5N_3$.
Iminodiessigsäure s. Nitrosoiminodiessigsäure, Nitroiminodiessigsäure u. Phenyliminodiessigsäure. — I. s. a. Diglykolamidsäure.
Iminodiessigsäurediazid $C_4H_5O_2N_7$.
Iminodiessigsäuredihydrazid $C_4H_{11}O_2N_5$.
Iminodipropionsäure $C_6H_{11}O_4N$.
Iminosäuren, die Affinitätsabsättigung der Kupfersalze der I. (Dubsky u. M. Spritzmann) **96**, 112.

Jodwasserstoff, über das Verhalten von Kaliumchlorochromat u. -jodochromat gegen J. (G. Bruhns) **95**, 37.

Kaliumdichromat, über das K. als Urmaß (G. Bruhns). III. Forts. **95**, 37; Verhalten von Kaliumchlorochromat u. -jodochromat gegen Jodwasserstoff **95**, 37.
Kohlenhydrate, über die K. der Flechten (B. Tollens) **95**, 132.
Kohlenstoff, über einen neuen Nachweis von K. in anorganischen u. organischen Substanzen (E. Müller) **95**, 53.
Kupferuranit s. Mineralien.

Mandelsäure $C_8H_8O_3$.
Methylenaminosäuren, über M. (H. Franzen u. E. Fellmer) **95**, 299.
von Meyer, zur Erinnerung an Ernst v. M. (E. Mohr) **95**, 1; Berichtigung hierzu 132.
Mikroelementaranalyse, die M. explosiver Körper (G. K. Almström) **95**, 257.
Milchsäure s. Oxypropionsäure.
Mineralien, über radioaktive M. in Bayern (F. Henrich) **96**, 73.
Multiple Proportionen, über die Formulierung des Gesetzes der m. Pr. (D. Balarew) **95**, 397.

Naphtalin s. Thermochemische Studien.
Naphtylamin $C_{10}H_9N$.
Naphtylessigsäuren s. Essigsäure.
Natrium-Kaliumamid, Darstellung von N. (J. Bredt, J. van Eys, J. Dorren u. L. Achermann) **95**, 65; Berichtigung hierzu (J. Bredt) **96**, 72.
Nitrilotriacetonitril $C_6H_6N_4$.
Nitrilotriessigsäure $C_6H_9O_6N$.
Nitrobenzoylsemicarbazid $C_8H_8O_4N_4$.
Nitroiminodiessigsäure $C_4H_6O_6N_2$.
Nitroiminodipropionsäure $C_6H_{10}O_6N_2$.
Nitrosobasen, über die Einwirkung von p-N. auf Hydrazine (II). (O. Fischer u. M. Chur) **95**, 266.
Nitrosoiminodiessigsäure $C_4H_6O_5N_2$.

Osmiumtetroxyd, über die Reduktion von O. durch Chlorwasserstoff (J. Milbauer) **96**, 187.
Oxalsäureäthylester $C_6H_{10}O_4$.
Oxalylacetessigester $C_8H_8O_5$.
Oxalyläthoxycrotonsäureester $C_{10}H_{12}O_5$.
Oxaminsäurecrotonsäureäthylester $C_8H_{11}O_5N$.
Oxydationswirkungen s. Eisensulfat u. Carbonsäuren.
Oxy-β-phenylpropionsäure $C_9H_{10}O_3$.
Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid $C_9H_{12}O_2N_2$.
Oxypropionsäure $C_3H_6O_3$.

Pericyclocamphan $C_{10}H_{16}$.
β-Pericyclocamphanol $C_{10}H_{16}O$.
β-Pericyclocamphanon $C_{10}H_{14}O$.
Periodisches System s. Valenzzentren.
Pfeffermünzöl, Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pf.s (H. Walbaum) **96**, 245.

Phenanthren s. Thermochemische Studien.
Phenetidin $C_8H_{11}ON$.
Phenylbromessigsäure $C_8H_7O_2Br$.
Phenylchloressigsäure $C_8H_7O_2Cl$.
Phenylenharnstoff $C_7H_6ON_2$.
Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$.
Phenylglyoxylsäure $C_8H_6O_3$.
Phenyliminodiessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N$.
Phenylpropionsäure s. Brom-β-phenylpropionsäure.
Photochemische Reaktionen, über ph. R. in wäßriger Lösung. II. (A. Benrath) **96**, 190.
Polarisation s. Drehungsumkehrung.
Pseudosaccharinhydrazid $C_7H_7O_2N_3S$.
Pyryliumverbindungen, über P. II. (W. Dilthey) **95**, 107.

Radioaktivität s. Mineralien.
Rotationsdispersion, über Drehungsumkehrung u. anomale R. (H. Großmann u. M. Wreschner) **96**, 125.

Saccharin s. Pseudosaccharin.
Schiffsche Basen, über Bromide Sch. B. (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky) **95**, 374.
Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$.
Silicium, Organosiliciumverbindungen s. Trimethylbenzylsilican.
Sulfamidoanilin $C_6H_8O_2N_2S$.
Sulfamidobenzhydrazid $C_7H_9O_3N_3S$.
Sulfamidobenzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_4NS$.
Sulfamidobenzoylazid $C_7H_6O_3N_4S$.
Sulfamidophenyltriazol $C_{14}H_{13}O_4N_5S_2$.
Sulfamidophenylurethan $C_9H_{12}O_4N_2S$.
Sulfhydrazidobenzhydrazidanhydrid $C_7H_8O_2N_4S$.
Sulfocarbonsäuren, über Hydrazide u. Azide von S. (E. Schrader) **95**, 312, 392; **96**, 180.

Thermochemische Studien (D. Lagerlöf) **96**, 26; die Konstitution des Benzols u. einiger kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe, vom thermochemischen Gesichtspunkte aus betrachtet 35; Berechnung der Verbrennungswärme der Paraffine 123.
Trianisyl-2,4,6-pyranoxyd $C_{52}H_{46}O_9$.
Trianisyl-2,4,6-pyrylchlorid $C_{26}H_{23}O_4Cl$.
Triglykolamidsäure $C_6H_9O_6N$.
Trimethylbenzylsilican $C_{10}H_{16}Si$.
Triphenyl-2,4,6-pyranol $C_{23}H_{18}O_2$.
Tyrosin $C_9H_{11}O_3N$.

Urmaß s. Kaliumdichromat.

Valenzzentren, über V. II. (O. Hinsberg) **95**, 121; III. **96**, 166.
Verbrennungswärme s. Thermochemische Studien.

Weinsäure $C_4H_6O_6$.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_3O_2N Carbaminsäure, Azid der C. (A. Darapsky) **95**, 237; Anhydrid der o-Sulfamidophenyl-C. (E. Schrader) **95**, 393.

CH_4ON_2 Harnstoff, p-Tolyl-äthoxymethyl-H. (Th. Curtius) **95**, 176.

C_2-Gruppe.

$C_2H_2O_2$ Glyoxal, Darst. von Gl. aus Weinsäurediazid (C. von Hofe) **95**, 222; Gl.-osotetrazon 224; Gl.-p-nitrophenylosazon 225; Gl.-benzoylosazon u. -nitrobenzoylosazon 226.

C_2H_4O Acetaldehyd, Darstellung von Amino-A. aus Äpfelsäurediazid (C. von Hofe) **95**, 212.

$C_2H_4O_2$ Essigsäure, Synthese der α-Naphtyl-E. (F. Mauthner) **95**, 56; der 2- u. 4-Methoxy-1-naphtyl-E. 57, 59; p-Chlor-, o-Chlor- u. Brom-phenyl-E. 60, 61.

$C_2H_4O_3$ Glykolsäure, Hydrazide u. Azide von Alkyläther-Gl.n (B. van der Laan) **95**, 168; Äthylester der Äthyl-Gl. 168; Äthylester der n-Propyl-Gl. 169; Äthylester der Isoamyl-Gl. 170; Äthylester der Benzyl-Gl. 171; Hydrazid der Äthyl-Gl. 171; Hydrochlorid, Benzal- u. o-Oxybenzalverbindung des Hydrazids 172, 173; Acetessigester u. Hydrazid 173; Azid der Äthyl-Gl. 174; Urethan 174; Hydrazid der n-Propyl-Gl. 176; dessen Benzal- u. m-Nitrobenzalverbindung 177; Azid der n-Propyl-Gl. 178; Urethan 178; Hydrazid der Isoamyl-Gl. 179; dessen Pikrat, Benzal- u. p-Methylbenzalverbindung 180; Azid der Isoamyl-Gl. 181; Urethan 181.

— 2 III —

$C_2H_3O_2Cl$ Chloressigsäure, Darst. von Di- u. Triglykolamidsäureester aus Chl. (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 213; Einwirk. von Chlorzinkammoniak auf Chl. 213; Einw. von Ammoniak auf Chl. 214.

$C_2H_3O_2Br$ Bromessigsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf B. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 280.

$C_2H_5O_2N$ Glycin, Darst. von Methylen-Gl. (H. Franzen u. E. Fellmer) **95**, 302; Salze dess. 303; Methylenglycyl-Gl. 304; Bariumsalz dess. 304.

$C_2H_6O_2N_2$ Hydrazinoessigsäure, Darst. der H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 280.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_3$ Brenztraubensäure, Reduktion des Hydrazons der Br. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 273; Diammoniumsalz des Hydrazons der Br. 273; dessen Reduktion zu salzs. Äthylester der α-Hydrazinopropionsäure 273.

$C_3H_6O_3$ Oxypropionsäure, Hydrazid u. Azid der α- u. β-O. (D. Aufhäuser) **95**, 181; Hydrazid der α-O. (Milchsäure) 181; dessen Hydrochlorid, Benzal-, o-Oxybenzal-, Benzophenon-, Aceton- u. Acetessigesterverbindung 182ff., Hydrazid der symm. sekundären Milchsäure 184; Azid der Milchsäure 185; Anilid u. p-Toluidid der Milchsäure 186; Milchsäureazid u. Äthylalkohol 186. — Darstellung von Estern der β-O. 187; Methylester 189; Äthylester 190; Untersuchung der bei der Destillation des Methylesters der β-O. auftretenden Zersetzungsprodukte 191; Ester der β-O. u. Hydrazinhydrat 192; Versuche zur Darstellung von Azid der β-O. 193.

— 3 III —

$C_3H_5O_2Br$ Brompropionsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-B. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 280.

$C_3H_7O_2N$ Alanin, Darstellung von Methylen-α-A. (H. Franzen u. E. Fellmer) **95**, 306; Salze dess. 306; Methylen-β-Al. 307; Salze dess. 308; Methylenphenyl-A. 309; Salze dess. 309.

$C_3H_8O_2N_2$ Hydrazinopropionsäure, salzs. Äthylester der α-H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 273; Darst. der α-H. aus Hydrazinhydrat u. α-Brompropionsäure 281.

C_4-Gruppe.

$C_4H_5N_3$ Iminodiacetonitril, Darstell. von Nitroso-I. (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 214; Darstellung von Diglykolamidsäureäthylester aus I. 215.

$C_4H_6O_5$ Äpfelsäure, Hydrazid u. Azid der Ä. (C. von Hofe) **95**, 209; Dihydrazid der Ä. 209; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Zimtaldehyd- u. Acetonverbindung 210, 211; Diazid der Ä. 211; Überführung des Diazids in Aminoacetaldehyd 212; über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Ä. (H. Großmann u. M. Wreschner) **96**, 148.

$C_4H_6O_6$ Weinsäure, Hydrazid u. Azid der W. (Chr. Ohlgart) **95**, 214. Dihydrazid der W. 214; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal-, Di-p-methoxybenzal-, Dipiperonal-, Dicinnamyliden-, Di-m-nitrobenzal- u. Diacetessigester-Verbindung 215 u. ff.; Dihydrazid der Diacetyl- u. Dibenzoyl-W. 218; cyclisches sek. W.-hydrazid 219; Diazid der W. 220; W.-dianilid u. p-toluidid 221; Glyoxal aus W.-diazid 222; Glyoxalosotetrazon u. p-nitrophenylosazon aus W.-diazid 224, 225; Glyoxalbenzoyl- u. m-nitrobenzoylosazon aus W.-diazid 226; W.-diphenylhydrazid 227; Dialdehyd der W. (A. Darapsky) 238; über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der W. (H. Großmann u. M. Wreschner) **96**, 130.

— 4 III —

$C_4H_5O_2N_7$ Iminodiessigsäurediazid, Nitrit des I.s (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 231.

$C_4H_6O_2S_2$ Disulfiddiacetaldehyd, Darstellung aus den Aziden von Dibenzoyl- u. Dihippurylcystin (N. C. Kyriacou) **95**, 371; aus Disulfiddiacetal 372; Di-p-nitrophenylhydrazon des D.s 373.

$C_4H_6O_5N_2$ Nitrosoiminodiessigsäure, die Salzbildung der N. (J. V. Dubsky u. M. Spritzmann) **96**, 105; Darstellung der

N. 106; Salze der N. 107 u. ff.; Diäthylester der N. (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 223; Diamid der N. 225; Dihydrazid der Diacetyl-N. 225; Dihydrazid der Bisaceton-N. 226; Diazid der N. 226; Dianilid der N. 227.

$C_4H_7O_4N$ Asparaginsäure, Hydrazid der A. (J. Jansen) **95**, 327; A.-monohydrazid aus Asparagin u. Hydrazinhydrat 327; aus salzs. A.-monoäthylester u. Hydrazinhydrat 328; Ammonium- u. Silberalz 329; Dihydrochlorid, Benzal-, o-Oxybenzal-, m-Nitrobenzal- u. Acetessigesterverbindung 329, 330; Asparaginsäuremonohydrazid u. salpetrige Säure 331; A.-dihydrazid 332; dessen Trihydrochlorid u. Di-m-Nitrobenzalverbindung 333; Dihydrazid u. salpetrige Säure 334.

$C_4H_7O_4N$ Diglykolamidsäure (Iminodiessigsäure), über die Einwirkung von Hydrazin u. salpetriger Säure auf Ester der D. (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 202; Darstellung von Ester der D. aus Chloressigsäure 213; aus Iminodiacetonitril 215; Hydrazid der D. 217; Ester der Nitroso-D. 223; Azid der Nitroso-D. 226; Verhalten des letzteren gegen Wasser 228; Urethan aus dem Azid der Nitroso-D. 228; Zersetzung des Urethans mit konz. Salzsäure 229; Nitrit des Azids 231.

$C_4H_6O_6N_2$ Nitroiminodiessigsäure, Salze der N. (J. V. Dubsky u. M. Spritzmann) **96**, 108.

$C_4H_8O_3N$ Asparagin, Darst. von Methylen-A. (H. Franzen u. E. Fellmer) **95**, 310; Calciumsalz 311.

$C_4H_{11}O_2N_5$ Iminodiessigsäuredihydrazid, Darstell. des I.s (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 217; Bisaceton-I. 218; Bis-o-oxybenzal-I. 218; Bisbenzal-I. 219; Sulfat des Bis-o-oxybenzal-I.s 219; Sulfat des Bisbenzal-I.s 220; Hydrochlorid des Bisbenzal-I.s 221; Nitrat u. Nitrit des Bisbenzal-I.s 222; Triacetyl-I. 223.

C_5-Gruppe.

$C_5H_{10}O$ Äthoxypropen, über die Kondensation von Oxaläther mit β-Ä. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **95**, 269, 297.

$C_5H_{11}O_2N$ α-Dimethylaminopropionsäure, Äthylester der α-D. (R. Colosser) **95**, 340; Hydrazid der α-D. 341; dessen Dihydrochlorid u. m-Nitrobenzalverbindung 341; Bildung von Acetaldehyd aus dem Hydrazid 342.

Hydrazid der β-D. 342; dessen Dihydrochlorid u. Benzalverbindung 343; Hydrazid der Bis-β-D. 344; β-D.-hydrazid u. salpetrige Säure 344.

— 5 III —

$C_5H_9O_2Br$ Bromisovaleriansäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-B. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 280.

$C_5H_{12}O_2N_2$ Hydrazinisovaleriansäure, Darst. der α-H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 282; Benzal-α-H. 282; Diacetyl-α-H. 283.

C_6-Gruppe.

$C_6H_6N_4$ Nitrilotriacetonitril, Darstellung von N. (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 232.

$C_6H_8O_7$ Citronensäure, Hydrazid u. Azid der C. (F. Sauvin) **95**, 246; Trihydrazid der C. 246; dessen Trihydrochlorid, Tribenzal-, Tri-o-oxybenzal- u. Tribenzophenonverbindung 247, 248;

Triazid der C. 248; Triamid, Trianilid u. Tri-p-toluidid der C. 249; Triazid der C. u. Äthylalkohol 250; Triazid u. wäßrige Salzsäure 252; salzsaures C.-hydrazihydrazid 253; Benzal-C.-hydrazihydrazid 254; C.-hydraziazid 255; C.-hydrazianilid 255.

$C_6H_{10}O_4$ Oxalsäureäthylester, über die Kondensation von O. mit Äthoxycrotonsäureester, Äthoxypropen u. Acetondiäthylacetal (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **95**, 269; Darst. der Kaliumverbindung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters 281; Kondensation von O. mit β-Äthoxypropen u. Acetondiäthylacetal 297; über die Einwirkung von O. auf β-Aminocrotonsäureester (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **96**, 174; Kondensation des β-Aminocrotonsäureesters mit zwei Molekülen O. 178.

$C_6H_{10}O_8$ Schleimsäure, Hydrazid u. Azid der Schl. (A. Darapsky) **95**, 228; Dihydrazid der Schl. 228; Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung des Hydrazids 229, 230; Diazid der Schl. 230; Dianilid 232; Diazid u. Äthylalkohol 232; Schl.-ester 241; Schl.-diazid u. Methylalkohol 243; Diazid u. Wasser 244.

$C_6H_{12}O$ Hexylenalkohol (β,γ-Hexenol), H. als Bestandteil des japanischen Pfefferminzöls (H. Walbaum) **96**, 245; Ester des H.s 248 u. ff.; Naphtylurethan 250.

— 6 III —

$C_6H_6O_3S$ o-Benzolsulfosäure, Darstellung der 1-Amino-1,3,4-triazol-2,5-o-B. (E. Schrader) **95**, 325.

$C_6H_6O_5N_2$ Dilacton der Dioxytetrahydrofurandicarbaminsäure (A. Darapsky) **95**, 234; dessen Silbersalz 235; Verhalten des Dilactons gegen Alkalien u. Säuren in der Wärme 235; gegen Brom 236.

$C_6H_8O_4N_2$ Hydrazinodimalonsäure, Bis-Diammoniumsalz der H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 283; Darst. der H. 284.

$C_6H_9O_6N$ Triglykolamidsäure, Kupfersalze der Tr. (J. Dubsky u. M. Spritzmann) **96**, 121; über die Einwirkung von Hydrazin u. salpetriger Säure auf Ester der Tr. (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 202; Darst. von Ester der Tr. aus Chloressigsäure 213; Nitril der Tr. 232; Hydrazid der Tr. 233.

$C_6H_9O_6N$ Nitrilotriessigsäure, Triäthylester der N. (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 232; Trihydrazid der N. 233; dessen Triaceton- u. Tribenzalverbindung 233, 234; Triazid der N. 234.

$C_6H_{10}O_6N_2$ Nitroiminodipropionsäure, Addition von Ammoniak an das neutrale Kupfersalz der N. (J. Dubsky u. M. Spritzmann) **96**, 120.

$C_6H_{10}O_6S_2$ β-Disulfid-α-dioxydipropionsäure, Calciumsalz der β-D. (N. C. Kyriacou) **95**, 362.

$C_6H_{11}O_4N$ Dimethylaminobernsteinsäure, Darstellung des Dimethylesters der D. (R. Colosser) **95**, 345; Dihydrazid der D. 346; dessen Trihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung 346; Dihydrazid u. salpetrige Säure 347.

$C_6H_{11}O_4N$ Iminodipropionsäure, Addition von Ammoniak an das neutrale Kupfersalz der I. (J. Dubsky u. M. Spritzmann) **96**, 119.

$C_6H_{13}O_3N$ Äthoxymethylurethan, Darst. von Ä. (Th. Curtius) **95**, 174.

— 6 IV —

$C_6H_6O_4N_4S_2$ β-Disulfid-α-bisdiazodipropionsäure, Dimethylester der β-D. (N. C. Kyriacou) **95**, 361.

$C_6H_8O_2N_2S$ o-Sulfamidoanilin, Darst. von o-S. (E. Schrader) **95**, 395; dessen Chlorhydrat 396; Benzoyl-o-S. 396.

$C_6H_{12}O_4N_2S_2$ Cystin, Darstellung des C.s (N. C. Kyriacou) **95**, 360; salzs. C.-dimethylester 361; Überführung des letzteren in β-Disulfid-α-bisdiazodipropionsäuredimethylester 361; in β-Disulfid-α-dioxydipropionsäure 362; Diäthyl- u. Dimethylester des Dibenzoyl-C.s 363, 364; Dihydrazid des Dibenzoyl-C.s 365; Diazid des Dibenzoyl-C.s 366; Darstellung von Dihippuryl-C. 366; Dimethylester des Dihippuryl-C.s 367; Dihydrazid des Dihippuryl-C.s 368; Dibenzal- u. Diacetonverbindung des letzteren 368, 369; Diazid des Dihippuryl-C.s 369; Urethan aus letzterem 369.

C_7-Gruppe.

C_7H_5N Benzonitril, Darst. von B. (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky) **95**, 390.

C_7H_9N Benzylamin, Darst. von B. (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky) **95**, 388; Tribromid des Benzyliden-B.s 388.

$C_7H_{16}O_2$ Acetondiäthylacetal, Kondensation von Oxalester mit A. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **95**, 269, 297.

— 7 III —

$C_7H_6ON_2$ p-Phenylenharnstoff, Darst. von p-Ph. aus p-Aminobenzazid (J. Jansen) **95**, 338; Überführung von p-Ph. in p-Phenylendiamin 339.

$C_7H_7O_2N$ Anthranilsäure, Azofarbstoff aus diazotierter A. u. 1,5-Dioxynaphtalin (O. Fischer u. C. Bauer) **95**, 265.

$C_7H_9ON_3$ p-Aminobenzhydrazid, Darst. von p-A. (J. Jansen) **95**, 335; Dihydrochlorid, Benzal- u. o-Oxybenzalverbindung 336; Überführung von A. in Azid 337; p-Phenylenharnstoff aus dem Azid 338.

— 7 IV —

$C_7H_4O_2N_4S$ Cyanbenzolsulfoazid, Darst. von o-C. (E. Schrader) **96**, 185.

$C_7H_6O_3N_4S$ o-Sulfamidobenzoylazid, die Umlagerung des o-S.s (E. Schrader) **95**, 392.

$C_7H_7O_2N_3S$ Pseudosaccharinhydrazid, Darst. von Ps. (E. Schrader) **95**, 320; dessen Benzoylderivat 322; Benzal-Ps. 322; p-Methoxybenzal-Ps. 322; Überführung des Ps.s in das Azid u. das Anilid 323.

$C_7H_8O_2N_4S$ Sulfhydrazidobenzhydrazidanhydrid, Darst. von o-S. (E. Schrader) **96**, 183; Benzal-o-S. 184.

$C_7H_9O_3N_3S$ o-Sulfamidobenzhydrazid, Darstell. von o-S. (E. Schrader) **95**, 317; dessen Chlorhydrat 318; Benzal-o-S. 319; m-

Nitrobenzal-o-S. 319; p-Methoxybenzal-o-S. 319; Azid 320; Anilid 320.

— 7 V —

$C_7H_4O_2NClS$ Cyanbenzolsulfochlorid, die Einwirkung von Hydrazin auf o-C. (E. Schrader) **96**, 180.

C_8-Gruppe.

$C_8H_6O_3$ Phenylglyoxylsäure, Reduktion des Hydrazons u. Azins der Ph. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 273; Diammoniumsalz des Hydrazons der Ph. 275; Azin der Ph. 277.

$C_8H_8O_2$ Phenylessigsäure, Hexylenester der Ph. im japanischen Pfefferminzöl (H. Walbaum) **96**, 248; Bildung von Ester der Amino-Ph. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 299; Bildung von Ester der Azido-Ph. 300. S. a. Essigsäure.

$C_8H_8O_3$ Mandelsäure, Bildung von M. aus Hydrazinophenylessigsäure (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 290; Bildung von Äthylester der M. 297.

$C_8H_8O_5$ Äthoxy-(2)-pyronon-(1,2)-carbonsäure, Darst. der Ä. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **95**, 295; Äthylester der Ä. 296.

Oxalylacetessigester, Darst. von O. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **95**, 282; abnorme Salze des O.s 286; Monophenylhydrazon des α-O.s 288; Pyrazolon aus α-O. 288; Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf den α-O. 289; auf den β-O. 292; Dianilid des O.s 293; Phenazin des O.s 294; Benzolazo-O. 294.

$C_8H_{14}O_3$ Äthoxycrotonsäureester, über die Kondensation von Oxalester mit Ä. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **95**, 269; Darst. von Ä. 281.

— 8 III —

$C_8H_7O_2Cl$ Phenylchloressigsäure, Bildung von Ph. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 289; Bildung von Äthylester der Ph. 295.

$C_8H_7O_2Br$ Phenylbromessigsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ph. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 280; Bildung von Ph. 290.

$C_8H_8O_4N_4$ Nitrobenzoylsemicarbazid, Darst. von m-N. (A. Goldberg) **95**, 207.

$C_8H_9O_4N$ Dioxy-(2,4)-pyridincarbonsäureäthylester (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **95**, 297.

$C_8H_{10}O_2N_2$ Hydrazinophenylessigsäure, Darst. der H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 276, 285; Benzal-H. 287; o-Oxybenzal-H. 287; Dibenzoyl-H. 288; Oxydation der H. 288; Chlor u. H. 289; Brom u. H. 290; salpetrige Säure u. H. 290; salzs. Äthylester der H. 291; Äthylester der H. 291; Methylester der H. 292; Äthylester der o-Oxybenzal-H. 293; Äthylester der Carbonamid-H. 293; Äthyl- u. Methylester der Carbonamid-H. 294; bromwasserstoffsaurer Äthylester der H. 295; Chlor u. salzs. Äthylester der H. 295; Äthylester der Nitroso-H. 297; letzterer u. salpetrige Säure 297; Umwandlung des Esters der Nitroso-H. in Aminophenylessigester 299; Umwandlung des Esters der Nitroso-H. in Azidophenylessigester 300.

$C_8H_{11}ON$ Phenetidin, Darstellung von m-Ph. (H. Franzen u. M. Schmidt) **96**, 21; Verseifung der drei Ph.e durch Erhitzen mit Salzsäure 24.

$C_8H_{11}O_5N$ Oxaminsäurecrotonsäureäthylester, Darst. von β-O. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **96**, 178.

$C_8H_{12}ON_2$ Äthoxyphenylhydrazin, über die Zersetzung der drei Ä.e durch Salzsäure (H. Franzen u. M. Schmidt) **96**, 1; Chlorhydrat des p-Ä.s 9; Überführung dess. in Benzyliden-p-äthoxyphenylhydrazon 9; in Brenztraubensäure-p-äthoxyphenylhydrazon 10; in Dibenzoyl-p-Ä. 10; Verhalten des p-Ä.-chlorhydrats gegen Salzsäure 11; Chlorhydrat des o-Ä.s 17; Überführung dess. in Benzyliden-o-äthoxyphenylhydrazon 17; in Brenztraubensäure-o-äthoxyphenylhydrazon 18; in Dibenzoyl-o-Ä. 18; Verhalten des o-Ä.-chlorhydrats gegen Salzsäure 19; Chlorhydrat des m-Ä.s 23; Überführung dess. in Benzyliden-m-äthoxyphenylhydrazon 23; Verhalten des m-Ä.-chlorhydrats gegen Zinnchlorür u. Salzsäure 24.

$C_8H_{14}O_4N_2$ Anhydroformaldehydurethan, Bildung von A. (Th. Curtius u. O. Hofmann) **96**, 229.

— 8 IV —

$C_8H_{10}O_4N_2S$ o-Äthoxydiazobenzolsulfosäure, Natriumsalz der o-Ä. (H. Franzen u. M. Schmidt) **96**, 15.

$C_8H_{12}O_4N_2S$ o-Äthoxyphenylhydrazinsulfosäure, Natriumsalz der o-Ä. (H. Franzen u. M. Schmidt) **96**, 16.

C_9-Gruppe.

$C_9H_{10}O_3$ Oxy-β-phenylpropionsäure, Bildung von α-O. (A. Darapsky u. H. Berger) **96**, 308.

$C_9H_{12}O_6$ Cycloisocamphoronsäure, Darst. von C. (J. Bredt u. W. Holz) **95**, 159.

$C_9H_{16}O_3$ Cinensäure, über α- u. β-C. (H. Rupe u. A. Blechschmidt) **96**, 59; Darstellung der β-C. 61; Einwirkung von Bromwasserstoff auf α- u. β-C. 63.

— 9 III —

$C_9H_9O_2Br$ Brom-β-phenylpropionsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α- u. β-B. (A. Darapsky u. H. Berger) **96**, 301; Bildung von Äthylester der α-B. 311, 312; Einwirk. von Natriumazid auf α-B. 321; Bildung von β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid aus β-B. 321.

$C_9H_{11}O_2N$ p-Aminobenzoesäureäthylester, Darst. von A. (J. Jansen) **95**, 335; Überführung des A.s in das Hydrazid 336.

Dimethylanthranilsäure, Hydrazid der D. (R. Colosser) **95**, 347; Dihydrochlorid, Benzal-, o-Oxybenzal- u. Acetonverbindung 348; Azid der D. 349.

$C_9H_{11}O_3N$ Tyrosin, Darstellung des T.s (W. Donselt) **95**, 349; salzsaurer Äthylester des T.s 350; dessen Überführung in p-Oxyphenyldiazopropionsäureäthylester 351; Amylester des T.s 352; Hydrazid des T.s 353; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung 354; T.-hydrazid u. salpetrige Säure 355; Äthylester des Benzoyl-T.s 356.

$C_9H_{12}O_2N_2$ β-Oxy-β-phenylpropionsäurehydrazid, Darst. von α-O. (A. Darapsky u. H. Berger) **96**, 321, 324; Benzal-β-O. 324; Verhalten des β-O. beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 325; Überführung des β-O. in das Azid 326.

Hydrazino-β-phenylpropionsäure, Darst. von α-H. (A. Darapsky u. H. Berger) **96**, 301; Verhalten der α-H. beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 303; Benzal-α-H. 304; o-Oxybenzal-α-H. 305; Diacetyl-α-H. 305; Dibenzoyl-α-H. 307; salpetrige Säure u. α-H. 308; salzs. Äthylester der α-H. 309; bromwasserstoffsaurer Äthylester der α-H. 310; letzterer u. Brom 311; Äthylester der α-H. 313; Äthylester der p-Nitrobenzal-α-H. 315; Äthylester der Carbonamid-α-H. 316; Äthylester der Nitroso-α-H. 316; Umwandlung des Nitrosoesters in α-Amino-β-phenylpropionsäureäthylester 318; Umwandlung des Nitrosoesters in α-Azido-β-Phenylpropionsäureäthylester 319.

— 9 IV —

$C_9H_{11}O_4NS$ o-Sulfamidobenzoesäureäthylester, die Einwirkung von Hydrazin auf o-S. (E. Schrader) **95**, 312.

$C_9H_{12}O_4N_2S$ o-Sulfamidophenylurethan, Darstellung von o-S. (E. Schrader) **95**, 394.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}$ Pericyclocamphan, Darst. von P. (J. Bredt u. W. Holz) **95**, 151.

— 10 II —

$C_{10}H_8O_2$ Dioxynaphtalin, Beiträge zur Kenntnis des 1,5-D.s (O. Fischer u. P. Bauer) **95**, 261; Reduktion des 2-Nitroso-1,5-D.s 262; Reduktion des 4-Benzolazo-1,5-D. 263; salzs. 4-Amino-1,5-D. 263; 2-o-Oxybenzolazo-1,5-D. 264; Azofarbstoff aus o-Diazobenzoesäure (diazotierte Anthranilsäure) u. 1,5-D. 265; 4-m-Carboxylbenzol-azo-1,5-D. 266.

$C_{10}H_9N$ Naphtylamin, über die Bromierung der beiden N.e (H. Franzen u. E. Aaslund) **95**, 160; Benzyliden-1,6-dibrom-2-N. 162; 1,6,?-Tribrom-2-N. 163; Versuch zur Gewinnung von Tetrabrom-2-N. 164; 2,4-Dibrom-1-N. 165; Benzyliden-2,4-dibrom-1-N. 165; Versuche zur Darstellung von Tribrom-1-N. 166.

$C_{10}H_{12}O_5$ Oxalyläthoxycrotonsäureester, Kaliumverbindung des O.s (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **95**, 281; Überführung ders. in Oxalylacetessigester 282; Phenazin des O.s 293.

$C_{10}H_{14}O$ β-Pericyclocamphanon, über das β-P. (J. Bredt u. W. Holz) **95**, 133; Darstellung des β-P.s 147, 148; Semicarbazon des β-P.s 149; Hydrobromid 149; Dibromid 150; Hydrazon 151; Reduktion des β-P.s zum β-Pericyclocamphanol 152; Oxim des β-P.s 156.

$C_{10}H_{14}O_2$ Campherchinon, Darstellung von inaktivem C. (J. Bredt, J. van Eys, J. Dorren u. L. Ackermann) **95**, 65.

Cyclocampholensäure, Darst. von C. (J. Bredt u. W. Holz) **95**, 157; Nitril der C. 156; Äthylester 157.

$C_{10}H_{16}O$ β-Pericyclocamphanol, Darst. von β-P. (J. Bredt u. W. Holz) **95**, 152; β-P.-Phenylurethan u. -Xanthogensäuremethylester 152; Chlorid 153; Methyläther 153; Molekularrefraktion des Methyläthers 155.

Campher, Gewinnung des d+l-Isonitroso-C.s (J. Bredt, van Eys, J. Dorren u. L. Ackermann) **95**, 65.

$C_{10}H_{16}O_2$ Campholid, (d + l)-Acetoxy-β-C. (J. Bredt, van Eys, J. Dorren u. L. Ackermann) **69**, 70; l-Acetoxy-β-C. 71; (d + l)-β-C. 71; (d)-β-C. 71; Iso-d-acetoxy-β-C. **96**, 68; Iso-(d + l)-acetoxy-β-C. 69; über die Constitution des β-C.s (J. Bredt) 70.

$C_{10}H_{16}O_3$ Camphozeanaldehydsäure, über C. (tert.-sek.) (Halbaldehyd der Camphersäure) (J. Bredt) 1. Abhandlung, **95**, 63; d + l-C. 67; d-C. 68; Oxime der C. 69; Semicarbazon 70; 2. Abhandlung **96**, 65.

$C_{10}H_{16}Si$ Trimethylbenzylsilican, über die p-Sulfosäure des T.s u. einige ihrer Derivate (A. Bygdén) **96**, 86; Sulfonierung des T.s 89; Eigenschaften der p-Sulfosäure des T.s 91; Konstitutionsbestimmung 92; Salze der p-Sulfosäure 94 u. ff. Chlorid u. Bromid 100, 101; Amid u. Methylamid 101; Anilid u. Methylanilid 102; o- u. p-Toluidid 103; Benzylamid 103.

— 10 III —

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ Azidophenylessigester, Bildung von A. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 300.

$C_{10}H_{11}O_4N$ Phenyliminodiessigsäure, Salze der Ph. (J. V. Dubsky u. M. Spritzmann) **96**, 110.

$C_{10}H_{13}O_2N$ Aminophenylessigester, Bildung von A. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 299.

$C_{10}H_{14}ON_2$ Diazocampher, Darst. von D. (J. Bredt u. W. Holz) **95**, 148.

$C_{10}H_{15}O_5N$ Äthoxalylaminocrotonsäureester, Darst. von N-Ä. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) **96**, 176; Kaliumverbindung des N-Ä.s 175, 176.

$C_{10}H_{16}ON_2$ Campherchinonhydrazon, Darst. von C. (J. Bredt u. W. Holz) **95**, 147.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{13}O_2N_3$ Azido-β-phenylpropionsäureäthylester, Bildung von α-A. (A. Darapsky u. H. Berger) **96**, 319.

$C_{11}H_{15}O_2N$ Aminophenylpropionsäureester, Bildung von A. (A. Darapsky u. H. Berger) **96**, 318.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{26}O_4S_2$ Disulfiddiacetal, Darst. von D. (N. C. Kyriacou) **95**, 370.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{11}N$ Benzylidenanilin, Bromierung des B.s in ätherischer Lösung (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky) **95**, 380; in Schwefelkohlenstofflösung 382; in Benzollösung 384; in Chloroformlösung 385; in Ligroinlösung 387; in Eisessiglösung 387; Verhalten der Bromide gegen Jodwasserstoff 391.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{12}O_3$ Diphenylglykolsäure, Hydrazid u. Azid der D. (A. Goldberg) **95**, 195; Hydrazid 195; dessen Hydrochlorid, Natriumsalz, Benzal-, o-Oxybenzal-, Aceton-, Acetophenon-, Acetessigester-, Brenztraubensäure-, Monoacetyl- u. Monobenzoylverbindung 196 u. ff.; symm. sekundäres Hydrazid der D. 199; Azid der D. 200; dieses Azid u. Äthylalkohol 201; Azid u. Wasser 203; Azid u. Ammoniak 204; D.-n-propylamid 204; D.-diäthylamid 205; Hydrazid der D. 205; Phenylhydrazid der D. 205; Azid der D. u. Anilin u. p-Toluidin 206; Azid der D. u. Benzamid 208; Azid u. Glykokoll 209.

$C_{14}H_{13}N$ Benzyliden-p-toluidin, Bromierung von B. in ätherischer Lösung (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschwsky) **95**, 381; in Schwefelkohlenstofflösung 382; in Benzollösung 384; in Chloroformlösung 386; in Ligroinlösung 387; Verhalten der Bromide gegen Jodwasserstoff 391.

— 14 III —

$C_{14}H_7O_3As$ Anthrachinon-α-arsinoxyd, Darst. von A. (L. Benda) **95**, 85.

$C_{14}H_9O_5As$ Anthrachinon-α-arsinsäure, Darst. von A. (L. Benda) **95**, 82; Reduktion der A. mit Hydrosulfit zum Arsenoanthrahydrochinon u. Regeneration der Arsinsäure durch Luft 83; Einwirkung von Natriumamalgam auf A. 84; Überführung von A. in Erythrooxyanthrachinon 84.

Anthrachinon-β-arsinsäure (L. Benda) **95**, 87; Einwirkung von Natriumamalgam auf A. 89; Pikrat 118.

Anthrachinon-1-arsinsäure, 4-Amino-A. („Arsanilsäure") (L. Benda) **95**, 90; 4-Oxy-A. 92; 3-Nitro-4-oxy-A. 94; 4-Oxy-3-amino-A. 97; 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure (Anthrarufindiarsinsäure) 99; Nitrierung der letzteren 101; 4,8-Dioxy-3,7-dinitro-anthrachinon-1,5-diarsinsäure 102; 4,8-Dioxy-3,7-diamino-anthrachinon-1,5-diarsinsäure 105.

— 14 IV —

$C_{14}H_{13}O_4N_5S_2$ 2,5-o-Sulfamidophenyl-1,3,4-triazol, Darst. von 2,5-o-S. (E. Schrader) **95**, 326; 1-Amino-2,5-o-S. 324; 1-Benzalamino-2,5-o-S. 325.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{15}O_4N$ Benzoyltyrosin, Äthyl- u. Amylester des B.s (W. Donselt) **95**, 356; Hydrazid des B.s 357; dessen Benzal-, o-Oxybenzal- u. Acetonverbindung 357; Azid, Amid u. Anilid des B.s 358; Urethan aus dem Azid 359.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ Hydrazophenylessigsäure, Darst. der H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) **96**, 278; Äthylester der H. 279.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{20}O_6N_2S_2$ Dibenzoylcystin, Diäthylester u. Dimethylester des D.s (N. C. Kyriacou) **95**, 363; Dihydrazid des D.s 365; dessen Dibenzalverbindung 365; Diazid des D.s 366; Überführung dess. in Disulfiddiacetaldehyd 371.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{18}O_2$ Triphenylpyranol, Reaktionen des T.s u. ihre Beziehungen zur Formulierung (W. Dilthey) **95**, 109; Methyläther des T.s 114; Tr. u. Hydrazinhydrat 115.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{26}O_8N_4S_2$ Dihippurylcystin, Darst. des D.s (N. C. Kyriacou) **95**, 366; Dimethylester des D.s 367; Dihydrazid u. Diazid des letzteren 368, 369; Urethan aus dem Diazid des D.s 369; Überführung des letzteren in Disulfidiacetaldehyd 371.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{22}O_4$ Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyranol, Darst. von D. (W. Dilthey) **95**, 119.

— 25 III —

$C_{25}H_{21}O_3Cl$ Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylchlorid, Eisenchloriddoppelsalz des D.s (W. Dilthey) **95**, 119; Pikrat 120.

$C_{25}H_{26}O_2N_6$ Benzal-diacetophenondisemicarbazon, Darst. von B. (W. Dilthey) **95**, 116.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{23}O_4Cl$ Trianisyl-2,4,6-pyrylchlorid, Darst. von Eisenchloriddoppelsalz des T.s (W. Dilthey) **95**, 116.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{43}O_8N$ Cevin, Jodmethylat des C.s (M. Freund u. A. Schwarz) **96**, 237; des-N-Methyl-C. 237; dessen Jodhydrat, Bromhydrat, Chlorhydrat u. Pikrat 239 u. ff.; Einwirkung von Jodmethyl auf das N-Methyl-C. 241; öliges Des-N-Methyl-C. 242.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{49}O_9N$ Cevadin, Beitrag zur Kenntnis des C.s (M. Freund u. A. Schwarz). 3. Mitteilung **96**, 236.

C_{52}-Gruppe.

$C_{52}H_{46}O_9$ Trianisyl-2,4,6-pyranoxyd, Darst. von T. (W. Dilthey) **95**, 117.

Georg Westphal

Celle (Hannover)

Mechanisches Institut

(gegründet 1860)

Wagen und Gewichte

für

wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen

Garantiert reine Reagenzien.

Spezielle Reagenzlösungen, Indikatoren, Farbstoffe usw., für analytische und mikroskopische Zwecke, | Reagenz-Papiere Flüssigkeiten von bestimmten Drehungsexponenten,

überhaupt

alle Chemikalien für Analyse und Technik

liefert

E. de Haën Chemische Fabrik „List" G. m. b. H.

in **Seelze** bei Hannover.

W. Spoerhase

vorm. Standinger & Co., Gießen.

Deutschlands

ältestes Institut für Präzisionswagenbau.

Analysenwagen,

Probier- und technische Wagen.

Anerkannt erstklassiges Fabrikat.

Höchste Auszeichnungen. Preisliste gratis

Erprobtes Verfahren zu kaufen gesucht

für **Walk- und Imprägniermittel**

für **Papiergewebe**

Waschmittel oder ähnliches; evtl. auch andere Verfahren für die Technik. Bedingung: Rohmaterial muß frei erhältlich sein.

M. W. A. Krause, Zittau Sa.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

Physikalisch-chemische Übungen

von

Prof. Dr. W. A. Roth

Zweite umgearbeitete Auflage

VIII, 247 Seiten mit 72 Abbildungen. 1916

Gebunden M. 8.—

Hierzu kommen die jetzt eingeführten Teuerungszuschläge.

Zeitschrift für angewandte Chemie: (Physikalisch-chemische Übungen.) Die Neuauflage des bekannten und bewährten Buches unterscheidet sich vor allen Dingen durch eine recht erhebliche Vermehrung des Umfanges, eine Vermehrung, die allerdings weniger durch die Aufnahme neuer Arbeitsgebiete als durch eine Erweiterung der schon in der ersten Auflage behandelten Gebiete bedingt ist. Behandelt werden nach einer Einleitung die Dichtebestimmung, die Molekulargewichtsbestimmung in Lösungen, die Thermochemie, die Bestimmung optischer Konstanten, die chemische Statik und Kinetik, die Grundlagen der Elektrochemie, das elektrische Leitvermögen, die Messung von Potentialdifferenzen und einige der besonders neuerdings zu größerer Bedeutung gelangten elektrostatischen Messungen. Die Durchsicht der einzelnen Kapitel zeigt, mit welcher Sorgfalt und Liebe der Verfasser nach Erscheinen der ersten Auflage an seinem Buche weitergearbeitet hat. So kann das Buch, das sich allerdings — ein häufiges Schicksal guter Bücher — auch auf dem Wege vom Laboratoriumsbuch zum Handbuche zu befinden scheint, als eine sehr zweckentsprechende Anleitung zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen warm empfohlen werden; es vermag nicht nur im Unterricht, sondern auch dem in der wissenschaftlichen oder technischen Praxis stehenden Chemiker wertvolle Dienste zu leisten. Werner Mecklenburg.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Elektrochemie wässeriger Lösungen

von

Dr. Fritz Foerster

Geheimrat o. Professor an der Technischen Hochschule in Dresden

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage

XVIII, 104 Seiten mit 186 Abbildungen. 1915

Geheftet M. 30.—, gebunden M. 32.—

Hierzu kommen die jetzt eingeführten Teuerungszuschläge.

Zeitschrift für den physikal. u. chem. Unterricht: Das Werk ist der erste Band des rühmlichst bekannten Handbuches der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Georg Bredig, zugleich der erste Band der Sammlung, der neu aufgelegt werden mußte. Das ist kein Zufall, denn auf keinem Gebiet der Technik haben die Lehren der physikalischen Chemie so früh Eingang gefunden wie auf dem der Elektrochemie, die ja lange das Schoßkind der Forscher und Techniker war. In den 10 Jahren, die seit dem Erscheinen der ersten Auflage verflossen sind, haben sich unsere Grundanschauungen kaum geändert, aber eine fast unübersehbare Kleinarbeit ist geleistet worden, die die Neuherausgabe des Handbuches zu einer mühseligen Arbeit machte.

Von dieser Schwierigkeit merkt man beim Lesen des stattlichen Bandes nichts: alles ist klar und aus einem Guß, obwohl alles neue Material gewissenhaft verarbeitet worden ist. Wissenschaftliche Erklärung und technische Anwendung werden stets im engen Zusammenhange besprochen, die sehr zahlreichen Abbildungen der Apparaturen und Schaltungen, die Kurventafeln sind wundervoll klar und instruktiv. Die Vorzüge des Buches gehen wohl am besten aus dem kurzen Urteil hervor: es ist als Lehr- und Nachschlagebuch gleich gut. W. Roth-Greifswald.

Elektrotechnische Zeitschrift: Das Förstersche Werk ist anerkannt das beste größere elektrochemische Lehrbuch. Seine Vorzüge, gründliche Behandlung des Stoffes bei gewandter Darstellung sind auch der neuen Auflage erhalten geblieben. Mit Sorgfalt hat der Verfasser die im letzten Jahrzehnt erschienenen Arbeiten berücksichtigt und die meisten Abschnitte des Buches sehr beträchtlich vergrößert. Das Buch sei auch in der neuen Auflage dem Elektrotechniker warm empfohlen. Es belehrt ihn sachgemäß über den heutigen Stand der elektrochemischen Wissenschaft und weiß, wo nötig, scharfe Grenzen zwischen sicheren Kenntnissen und unsicheren Annahmen zu ziehen. K. Arndt.

Alleinige Inseratenannahme durch: Goldschmidt & Co., Ehrenstraße.